

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

**ІВАНЧЕНКО АННА ВОЛОДИМИРІВНА**

УДК 631.812.004.18+631.879.3:628.387:662.767.2

**НАУКОВО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ПЕРЕРОБКИ  
N,P,K,Ca-ВМІСНИХ ВІДХОДІВ І ОДЕРЖАННЯ БІОМІНЕРАЛЬНИХ  
ДОБРІВ**

05.17.01 – технологія неорганічних речовин

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Дніпро – 2020

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин  
Дніпровського державного технічного університету Міністерства освіти і науки  
України.

**Науковий консультант:**

доктор технічних наук, професор  
**Волошин Микола Дмитрович**, Дніпровський  
державний технічний університет, завідувач  
кафедри хімічної технології неорганічних речовин

**Офіційні опоненти:**

доктор технічних наук, професор  
**Савенков Анатолій Сергійович**, Національний  
технічний університет «Харківський політехнічний  
інститут», професор кафедри хімічної технології  
неорганічних речовин, каталізу та екології

доктор технічних наук, професор  
**Знак Зеновій Орестович**, Національний  
університет «Львівська політехніка»,  
завідувач кафедри хімії і технології неорганічних  
речовин

доктор технічних наук, професор  
**Суворін Олександр Вікторович**,  
Східноукраїнський національний університет  
ім. В. Даля, завідувач кафедри хімічної інженерії та  
екології

Захист відбудеться «18» червня 2020 року о 13<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.02 при Державному вищому навчальному закладі «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою 49005, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 8, ауд. 220.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою 49005, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 8.

Автореферат розісланий «05» травня 2020 року.

Учений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 08.078.02



Макарченко Н.П.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** Сучасний стан хімічної промисловості та інтенсивне впровадження світових стандартів якості навколишнього середовища та неорганічної продукції потребує розширення сировинної бази для одержання нових видів біомінеральних добрив, а також ефективної переробки рідких відходів, що утворюються у технологічних процесах виробництва класичних мінеральних речовин – карбаміду та амоній сульфату. Водночас, у нашій державі щорічно накопичується велика кількість N,P,K,Ca-вмісних відходів, зокрема, осадів стічних вод, відходів рослинного походження, побутових харчових, тваринницького комплексу, які є цінною сировиною для одержання нових видів біомінеральних добрив. У технологічному процесі одержання біомінеральних добрив, мінеральні елементи живлення утворюють з гуміновими сполуками комплекси, що дозволяють закріпити Нітроген і Калій в обмінному стані та зменшити їхню рухливість, а Фосфор перевести у форму, що легко засвоюється рослинами. За рахунок цього коефіцієнт використання поживних елементів сягає вище 90%, що дозволяє знизити дози внесення цих добрив порівняно з мінеральними.

Системний аналіз якості і кількості рідких та твердих N,P,K,Ca-вмісних відходів природного і техногенного походження, що утворюються на території Дніпровського регіону, який є одним із найбільш економічно розвинених в Україні, дає підстави оцінювати їх як нову сировину для одержання біомінеральних добрив. На підставі даних, отриманих зі світової практики виробництва біомінеральних добрив зроблено висновок, що відомі технології енергоємні, не дозволяють отримати економічну переробку відходів, а одержані добрива мають вузьку область застосування через неоднорідність якісного складу. Відсутні фізико-хімічні закономірності стадій концентрування розчинів, мікробіологічної активації, диспергування і біохімічної деструкції N,P,K,Ca-вмісних відходів. Світовий досвід використання технології біохімічної переробки відходів для одержання біомінеральних добрив і біогазу свідчить про рентабельність та перспективність її реалізації у промислових умовах. Такі роботи входять до національних енергетичних програм більшості країн Європейського Союзу. Середня тривалість перебування сировини у біохімічних реакторах коливається на рівні 30–55 діб, що ускладнює можливість їх масового застосування в Україні. Потребує наукового вирішення питання раціональної утилізації «парникових» газів –  $\text{CH}_4$  та  $\text{CO}_2$ , які є супровідними продуктами біохімічної деструкції відходів і виділення яких є однією з причин глобального потепління. Для успішного розвитку хімічної технології важливим є пошук екологічно орієнтованих процесів в науково-хімічних дослідженнях промислового напрямлення за правилами «зеленої» хімії.

Таким чином, дослідження спрямовані на знаходження методів інтенсифікації процесів переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів і одержання добрив у біохімічних реакторах з одночасною утилізацією «парникових» газів є актуальними та своєчасними.

Водночас, посилені вимоги із захисту повітряного та водного басейнів від забруднень, відповідно до стандартів Європейського Союзу, підвищують й нормативи до якості знешкодження рідких промислових N-вмісних відходів виробництва карбаміду та амоній сульфату, зокрема, від фенолів, смолистих і зважених речовин, сполук Нітрогену. Очисні споруди промислових хімічних підприємств виробництва азотних добрив не доводять вміст забруднюючих речовин до нормативних вимог, що спричиняє забруднення природних водойм та

атмосферного повітря продуктами хімічних перетворень. Крім того, експлуатація очисних споруд за традиційною технологією потребує надмірних затрат енергії, що є економічно не вигідним. Необхідний добір оптимального режиму біохімічного знешкодження даних відходів.

У виробництві амоній сульфату, рідкі N-вмісні відходи перед біохімічною очисткою піддають безреагентній флотації, внаслідок недосконалості і застарілості якої вміст смолистих речовин залишається на високому рівні. У результаті цього води, які подаються на мокре гасіння коксу, містять надмірну кількість токсичних сполук, що зумовлює значне забруднення повітряного басейну. Вміст смолистих речовин (СР) у водах перед біохімічною очисткою не повинен перевищувати показника  $25 \text{ мг/дм}^3$ , а у сучасних умовах він коливається на рівні  $138 \text{ мг/дм}^3$ , тобто відбувається перевищення допустимих норм у 5,5 разів. Поллютантами рідких відходів виробництва амоній сульфату є також феноли (переважно леткі), але наразі спостерігається перевищення їх допустимого вмісту ( $4 \text{ мг/дм}^3$  в очищеному стоці, при нормі  $1 \text{ мг/дм}^3$ ). Екологічні проблеми, зумовлені забрудненням навколишнього середовища фенолами, кам'яновугільними смолами та маслами, що скидаються з промисловими рідкими відходами амоній сульфату, привертають до себе широку увагу вчених через їх високотоксичну дію на живі і рослинні організми.

Виходячи із вищезазначеного, дисертаційне дослідження спрямоване на вирішення актуальної проблеми створення науково-технологічних засад комплексної переробки природних та техногенних N,P,K,Ca-вмісних відходів промислового регіону з одержанням біомінеральних добрив, обґрунтування хімічних технологій енерго- і ресурсоощадного спрямування, кінетичних і математичних моделей процесів та реакторів, що забезпечують зниження навантаження на навколишнє середовище і зменшення викидів «парникових» газів –  $\text{CH}_4$  та  $\text{CO}_2$ .

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.**

Дисертаційна робота підготовлена на кафедрі хімічної технології неорганічних речовин Дніпровського державного технічного університету, відповідає науковому напрямку кафедри. Наукові дослідження виконувалися в рамках держбюджетних робіт за Грантами Президента України для підтримки наукових досліджень молодих учених 2013 та 2016 років, де здобувач виступала керівником, а саме «Проект ефективної технології очистки міських стічних вод з високим вмістом фосфатів до європейських норм з одержанням орґано-мінеральних фосфорних добрив» (№ ДР 0113u005981), «Розробка наукових основ ефективної енергозберігаючої технології очистки стічних вод коксохімічної та азотної промисловості» (№ ДР 0116u 007284).

В основу дисертації покладені науково-технологічні дослідження відповідно до планів науково-дослідних робіт кафедри хімічної технології неорганічних речовин Дніпровського державного технічного університету Міністерства освіти і науки України «Ресурсозберігаюча технологія реагентної доочистки міських стічних вод» (№ ДР 0110u002308), «Енерготехнологічні аспекти у виробництвах добрив» (№ ДР 0114u006553), «Удосконалення технологій одержання неорганічних речовин, добрив і очистки стічних вод» (№ ДР 0116u005937).

Дисертаційна робота виконувалася за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень та Дніпропетровської обласної державної адміністрації в рамках перемоги здобувача в обласному конкурсі «Молоді вчені – Дніпропетровщині» з проектами: «Дослідження та розробка ефективних заходів очистки стічних вод хімічних підприємств м. Дніпродзержинська» (2013 р.); «Розробка наукових основ енергозберігаючої технології отримання біогазу та орґано-мінеральних добрив з осадів міських стічних вод» (2014 р.) та

«Інтенсифікація технології переробки відходів у рідкі біомінеральні добрива» (2018 р.).

**Мета і завдання дослідження.** Мета дисертаційної роботи полягає у розробці науково-технологічних засад переробки рідких та твердих N,P,K,Ca-вмісних відходів і одержання біомінеральних добрив при зниженні техногенного навантаження на навколишнє середовище.

Реалізація поставленої мети передбачає вирішення наступних завдань:

- розробити ресурсоощадні способи реагентного та адсорбційного вилучення фосфатів з міських рідких відходів для одержання компонентів біомінеральних добрив; визначити оптимальні технологічні параметри процесу;
- дослідити процес аноксидної дефосфатизації та магнітної активації рециркуляційного активного мулу та його ефективність по відношенню до біохімічного вилучення фосфатів з міських рідких відходів;
- встановити закономірності впливу  $Al_2(OH)_5Cl$ ,  $FeCl_3$ , шламу виробництва  $Ca(NO_3)_2$  на параметри зміни залишкової вологості активного мулу як компоненту біомінеральних добрив;
- дослідити стадію диспергування і її вплив на швидкість біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів;
- визначити вплив технологічних параметрів на швидкість біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів; розробити математичну модель реактора одержання біомінеральних добрив;
- дослідити кінетику, особливості утворення біогазу та кальцинованої соди як супровідних продуктів процесу анаеробної деструкції N,P,K,Ca-вмісних відходів; виявити особливості застосування кальцинованої соди для переробки Ca-вмісних відходів відділення водопідготовки виробництва амоніаку;
- визначити закономірності окислення Нітрогену амонійного з рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду; встановити кінетичні параметри даного процесу та оптимальний режим аеробної біохімічної переробки;
- одержати кінетичні залежності коагуляційного вилучення зважених речовин з рідких відходів виробництва карбаміду; визначити вплив вакуумування на ефективність зневоднення активного мулу та біохімічну переробку промислових N-вмісних стоків;
- провести кінетичні дослідження та обґрунтувати технологічно доцільний режим процесу переробки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату;
- на основі експериментальних досліджень розробити принципові технологічні схеми переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням біомінеральних добрив, провести їх випробування у виробничих умовах;
- здійснити виробничі та дослідно промислові випробування одержаних біомінеральних добрив для вирощування зернових і зерновобобових культур.

**Об'єкт дослідження** – процеси переробки рідких та твердих N,P,K,Ca-вмісних відходів і одержання біомінеральних добрив.

**Предмет дослідження** – закономірності і технологічні параметри процесів переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів; концентрування розчинів, мікробіологічної активації, диспергування і біохімічної деструкції N,P,K,Ca-вмісної сировини; кінетичні залежності процесів вилучення Нітрогену амонійного, смолистих та зважених речовин, фенолів з рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду та амоній сульфату.

**Методи дослідження.** Розроблені наукові положення і одержані результати про закономірності процесів переробки рідких та твердих N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням біомінеральних добрив базуються на аналізі теоретичних та експериментальних даних, одержаних із застосуванням методів спектрофотометрії,

фотоколориметрії, оптичної мікроскопії, титриметрії, хімічного аналізу газів, гравіметрії, а також кінетичних, хімічних, реологічних, біохімічних, агрохімічних досліджень. У роботі використано сучасні прилади аналізу рідких, твердих та газових середовищ. Визначення амоній-іонів, фосфатів та фенолів у рідких відходах здійснювали фотоколориметричним методом. Концентрацію розчиненого кисню та температуру водних середовищ вимірювали за допомогою оксиметра «Sension™6» (стандартне відхилення 0,03 мг/дм<sup>3</sup>). Вміст загального Нітрогену у біомінеральних добривах визначали за методом Кьельдаля. Склад мінеральної частини біомінеральних добрив встановлювали спектрометром рентгенівського випромінювання «ElvaX», що широко використовується у хімічній та металургійній промисловості для експресного якісного та кількісного аналізу вмісту металів у твердих та рідких середовищах (похибка визначення масової долі хімічних елементів не більше 0,1%). Розмір часток сировини після диспергування визначали аналізатором «Zetasizer Nano ZS» з оптикою неінвазивного зворотного розсіювання. Вміст нітратів та кислотність у відходах та продуктах переробки оцінювали нітрат-аналізатором «pX-150 МИ». Якість біогазу по закінченню процесу анаеробної переробки відходів відслідковували портативним аналізатором «Біогаз-5000» (похибка вимірювання за CH<sub>4</sub> і CO<sub>2</sub> не перевищує 0,5%). Видовий склад мікроорганізмів активного мулу після вакуумування оцінювали за допомогою світлового мікроскопу «ЛМОМ Мікмед-1». Гравіметричним методом визначали: вміст смолистих та зважених речовин у рідких промислових відходах; зольність сировини; масову частку Карбону та вологи у біомінеральному добриві.

Розроблені технології переробки рідких та твердих N,P,K,Ca-вмісних відходів перевірено експериментально в промислових умовах на удосконалених лабораторних установках з використанням фізичних моделей основних апаратів.

Закладку польового досліду, проведення експериментальних досліджень, обліків і спостережень, а також відбір зразків виконували у чіткій відповідності з методикою дослідної справи Б. О. Доспехова (1983), методичними рекомендаціями по проведенню польових дослідів з зерновими, зернобобовими та кормовими культурами, а також науково-практичними рекомендаціями з особливостей сівби, догляду за посівами та збирання врожаю сільськогосподарських культур ДУ ІЗК НААН (2018).

Математичну обробку результатів експериментальних досліджень здійснювали із застосуванням програмних продуктів MS Excel, MathCad 14.

#### **Наукова новизна одержаних результатів:** Вперше:

- теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено наукові основи комплексної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів, виявлені фізико-хімічні закономірності стадій концентрування розчинів, мікробіологічної активації, диспергування і біохімічної деструкції з одержанням низки поліваріантних біомінеральних добрив;

- розвинені закономірності одержання фосфоровмісного компоненту біомінеральних добрив із активного мулу міських рідких відходів аноксидною дефосфатацією, обробкою отриманого розчину шламом кальцієвої селітри, сумішшю Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> і FeCl<sub>3</sub> (1:1 мас.) та природним адсорбентом на основі соняшникового лушпиння з одержанням сполук Ca<sub>5</sub>OH(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, FePO<sub>4</sub>, AlPO<sub>4</sub>; встановлено механізм біохімічного вилучення фосфатів із міських рідких відходів дефосфатованим та магнітно активованим активним мулом;

- виявлено закономірності гідродинамічного диспергування N,P,K,Ca-вмісних відходів рослинного походження, побутових харчових, тваринницького комплексу, ущільненого Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> та FeCl<sub>3</sub> активного мулу, фосфоровмісних сполук в суміші з мікробіологічно активною добавкою; визначено залежності розміру часток сировини від інтенсивності, кратності обробки та частоти обертання; показано

вплив часток сировини на швидкість біохімічної деструкції відходів і утворення  $\text{CH}_4$  та  $\text{CO}_2$ ;

- визначено механізм біохімічної переробки гетерогенних систем «субстрат-рідина», «субстрат-рідина-фосфоровмісні сполуки», запропоновано залежності біохімічної деструкції; встановлено вплив температури в інтервалі 293–326 К, часу переробки 4–16 діб; отримано константи швидкості, порядок реакції мікробіологічного окиснення, коефіцієнти масовіддачі; створено математичну модель процесу та обґрунтовано метод розрахунку реактору біомінерального добрива;

- виявлено кінетичні закономірності отримання кальцинованої соди взаємодією натрій гідроксиду з карбон(IV) оксидом як супровідним продуктом біохімічної деструкції відходів; встановлено технологічні параметри, визначено якісні характеристики отриманої соди, яка відповідає діючим нормам і виявлено її вплив на ступінь переробки рідких відходів виробництва амоніаку;

- запропоновано механізм біохімічного окислення Нітрогену амонійного з рідких N-вмісних відходів карбаміду; визначено область протікання реакції, уявну енергію активації, технологічні параметри, ступінь нітрифікації; обґрунтовано застосування вакуумування на швидкість нітрифікації N-вмісних відходів та механізм зневоднення осадів біохімічного окислення; створено математичну модель кінетики окислення та метод розрахунку реактора;

- виявлено особливості реагентного осадження зважених речовин з рідких N-вмісних відходів карбаміду  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ; визначено оптимальний час коагуляції, витрату неорганічного коагулянту та ефективність обробки;

- встановлено кінетичні закономірності реагентно-флотаційного та адсорбційного вилучення смолистих речовин з рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату; виявлено вплив тривалості обробки, температури, діаметру фільтросної трубки на ефективність вилучення кам'яновугільних смол і масел; визначено питомі поверхні адсорбентів, ємність адсорбційного моношару, ступінь адсорбційної переробки смолистих N-вмісних відходів з подальшим перетворенням осаду у бітумомінеральні композиції в поєднанні з  $\text{CaSO}_4$  та встановлено їх фізико-механічні властивості;

- запропоновано механізм біохімічної переробки рідких N-вмісних відходів амоній сульфату; виявлено вплив  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , кислотності середовища, тривалості обробки на ступінь вилучення фенолів та амоніаку; встановлено оптимальні технологічні параметри та умови процесу;

- визначено механізм впливу кисню повітря на біохімічну переробку рідких відходів карбаміду та амоній сульфату; встановлено технологічні параметри процесів; запропоновано енергозберігаючі реактори біохімічної переробки відходів;

- запропоновано нові види рідких комплексних N,P,K,Ca-біомінеральних добрив з мікроелементами із відходів промислового регіону; встановлено їх вплив на біометричні показники, елементи структури та урожайність зернових і зерновобобових культур.

### **Практичне значення одержаних результатів.**

1. Розширено сировинну базу для виробництва та види біомінеральних добрив з N,P,K,Ca-вмісних відходів.

2. Розроблено технології та оптимізовано технологічні параметри переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням поліваріантних біомінеральних добрив марок А (N – 7,2;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 8,27;  $\text{K}_2\text{O}$  – 19,02;  $\text{CaO}$  – 18,76); Б (N – 6,7;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 9,36;  $\text{K}_2\text{O}$  – 14,27;  $\text{CaO}$  – 13,34); В (N – 3,8;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 4,27;  $\text{K}_2\text{O}$  – 4,11;  $\text{CaO}$  – 14,53) та Г (N – 3,0;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 4,09;  $\text{K}_2\text{O}$  – 11,31;  $\text{CaO}$  – 12,82) з мікроелементами.

3. Створено методики та експериментальні установки дослідження процесів переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів у біомінеральні добрива, коагуляції і адсорбції міських та виробничих рідких відходів, біохімічного знешкодження промислових стоків і вакуумування осадів стічних вод виробництва карбаміду.

4. Експериментально доведено, що комбінування методів попередньої гідродинамічної обробки відходів (при  $Re=4,6 \cdot 10^4$ ) та мікробіологічної активації (при співвідношенні мікробіологічно активна добавка:сировина 1:30) дозволяє скоротити час перебування сировини у біохімічному реакторі у 3,3–5,1 рази та підвищити вміст поживних елементів у рідкому біомінеральному добриві; при застосуванні алюміній гідроксохлориду концентрацією 60 мг/дм<sup>3</sup> тривалістю обробки 30 хв, відбувається вилучення зважених речовин, при вихідному вмісті 110 мг/дм<sup>3</sup>, з рідких N-вмісних відходів карбаміду на 94,55%; добавка карбаміду у кількості 0,5 г/дм<sup>3</sup> сприяє підвищенню біохімічного видалення фенолів, при вихідному вмісті 537 мг/дм<sup>3</sup> та питомій витраті повітря 5,84 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, з рідких N-вмісних відходів амоній сульфату до гранично допустимих значень – 0,98 мг/дм<sup>3</sup>.

5. В умовах Ерастівської дослідної станції ДУ ІЗК НААН проведено успішні дослідні випробування одержаних біомінеральних добрив марок А, Б, В та Г для вирощування зернових і зерновобобових культур. Врожайність ячменю ярого сорту Сталкер при внесенні добрив підвищилась на 0,15–0,41 т/га; гороху сорту Церевич – на 0,05–0,29 т/га. Виявлено позитивний вплив біомінеральних добрив для вирощування картоплі раннього сорту Рів'єра на базі фермерського господарства «АгроРос» (с. Щасливе Кіровоградської області). Напрацьовано дослідні партії рідких біомінеральних добрив.

6. Створено технології переробки N-вмісних рідких відходів, які пройшли випробування в умовах хімічних підприємств ПАТ «ДНІПРОАЗОТ» та ПАТ «Дніпровський КХЗ» (м. Кам'янське). При їх промисловій реалізації відбувається зниження затрат енергії на процес очищення відходів на 18–25%.

7. Розроблено бітумомінеральні композиції на основі осадів після адсорбційної переробки відходів амоній сульфату такого складу: щебню – 50%; піску – 10%; фосфогіпсу – 20%; осадів – 12%; показник зносостійкості – 0,32 г/см<sup>2</sup>.

8. Результати дисертаційного дослідження використано у навчальному процесі кафедри хімічної технології неорганічних речовин Дніпровського державного технічного університету при підготовці бакалаврів та магістрів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», а також при виконанні науково-дослідних робіт здобувачів вищої освіти.

9. Виконано узагальнені техніко-економічні розрахунки, що свідчать про економічну доцільність розроблених технологій для використання у промисловості. Економічний ефект від промислової реалізації технологій переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням біомінеральних добрив марок А, Б, В і Г та кальцинованої соди становить 1,5–7,3 млн. грн/рік в залежності від початкової сировини. Економічна ефективність енергозберігаючих технологій переробки рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду складає 0,54 млн. грн/рік, амоній сульфату – 0,45 млн. грн/рік. Відвернутий екологічний збиток від попадання у навколишнє середовище: осадів стічних вод – 1,57 млн. грн/рік; зважених речовин – 837 тис. грн/рік; смолистих речовин – 786 тис. грн/рік; фосфатів – 58,1 тис. грн/рік; фенолів – 12,2 тис. грн/рік з урахуванням платежів підприємства в перерахунок на 1 комплекс очисних споруд. Технічна новизна експериментальних досліджень підтверджена 14 патентами України.

10. Дослідження наведені у дисертаційній роботі дозволяють вирішити важливу науково-технічну проблему створення науково-технологічних засад комплексної переробки природних та техногенних N,P,K,Ca-вмісних відходів



промислового регіону з одержанням біомінеральних добрив, обґрунтування хімічних технологій енерго- і ресурсоощадного спрямування, кінетичних і математичних моделей процесів та реакторів, що забезпечують зниження навантаження на навколишнє середовище і зменшення викидів «парникових» газів –  $\text{CH}_4$  та  $\text{CO}_2$ .

**Особистий внесок здобувача.** Основні результати експериментальних досліджень, представлених у дисертаційній роботі, наведено у наукових працях, поданих у списку публікацій [1–90]. Наукові роботи [6,7,14,20,28,50,56,90] опубліковані одноосібно.

Особистий внесок здобувача:

- проведення досліджень процесу одержання біомінеральних добрив із використанням мікробіологічно активної добавки; встановлення залежностей виходу карбон(IV) оксиду та кальцинованої соди від тривалості процесу біохімічної переробки відходів; одержання кінетичних закономірностей утворення кальцинованої соди, процесів вилучення фосфатів, смолистих речовин та фенолів з рідких відходів адсорбентами із природної сировини; результати визначення фізико-механічних властивостей бітумомінеральних композицій на основі осадів після адсорбційної переробки рідких відходів виробництва амоній сульфату та фосфогіпсу [1];
- аналіз теоретичного матеріалу, узагальнення та проведення експериментальних досліджень [3–5,8–12,14,18,19,23,24,26,29,31–39,41,42,44–47,49,51–55,58,61,62,64,66,70–72,75];
- розробка лабораторної установки біохімічної переробки відходів [2]; нових пристроїв та способів біохімічної переробки рідких відходів [17,40,43,48,77–79,84,85]; технологічної схеми одержання біомінеральних добрив з відходів [11]; формули та опису до патенту [80–83;89].

Експериментальні дослідження процесів переробки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату проводилися спільно з аспірантами Єлатонцевим Д.О. [8,13,15,16,21,22,25,57,59,60,63,65,67–69,86–88] та Хавіковою К.Є. [27,30,73,74,76], у яких здобувач є науковим керівником.

Визначення завдань та обговорення результатів досліджень виконано спільно з науковим консультантом д.т.н., професором Волошиним М.Д.

**Апробація матеріалів дисертації.** Результати експериментальних досліджень доповідались на наступних конференціях: I Всеукраїнській науково-технічній конференції «Хімічна технологія: наука та виробництво» (м. Шостка, 7–9 листопада 2011 р.); VIII Міжнародній конференції «Стратегія качества в промышленности и образовании» (Болгарія, м. Варна, 8–15 липня 2012 р.); IV конференції з хімії та хімічної технології (м. Київ, НТУУ «КПІ», 4–16 квітня 2012 р.); VII Всеукраїнській науковій конференції з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Донецьк, 11–14 березня 2013 р.); XI Всеукраїнській конференції з актуальних питань сучасної хімії (м. Дніпропетровськ, 3–5 червня 2013 р.); VI Міжнародній науково-технічній конференції «Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем» (м. Одеса, 9–13 вересня 2013 р.); VI Всеукраїнській науковій конференції з міжнародною участю «Проблеми гідрології, гідрохімії, гідроекології» (м. Дніпропетровськ, 20–22 травня 2014 р.). А також Міжнародному науковому симпозіумі «Неділя еколога – 2015» (м. Дніпродзержинськ, 13–16 квітня 2015 р.); XIII Всеукраїнській конференції з актуальних питань сучасної хімії з міжнародною участю (м. Дніпропетровськ, 19–21 травня 2015 р.); Всеукраїнській науковій конференції «Наукова Україна» (25 травня 2015 р.); XVIII Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Людина.

Суспільство» (м. Київ, 2015 р.); VII Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні проблеми неорганічних речовин та ресурсозбереження» (м. Дніпропетровськ, 30 вересня–2 жовтня 2015 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Природне агровиробництво в Україні: проблеми становлення, перспективи розвитку» (м. Дніпропетровськ, 22–23 жовтня 2015 р.); I Міжнародній науково-практичній конференції «Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг» (м. Львів, 4–6 листопада 2015 р.); Міжнародній міждисциплінарній науковій конференції «Science and Scientists» (м. Дніпропетровськ, 21–22 грудня 2015 р.); VI Міжнародній конференції з хімії та хімічної технології (м. Київ, 20–22 квітня 2016 р.); II Всеукраїнській науковій конференції (з міжнародною участю) «Наукова Україна» (м. Дніпропетровськ, 23–24 травня 2016 р.); IV і V Міжнародній науково-практичній конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (м. Київ, 26–28 жовтня 2016 р., 26–27 жовтня 2017 р.); Десятій Українській науковій конференції з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Вінниця, 27–29 березня 2017 р.); VIII Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпро, 26–28 квітня 2017 р.); Всеукраїнській науково-практичній конференції «Майбутній науковець-2017» (м. Сєвєродонецьк, 1 грудня 2017 р.); XXI Міжнародній науково-технічній конференції «Технологія – 2018» (м. Сєвєродонецьк: 20–21 квітня 2018 р.); Всеукраїнській практично-пізнавальній конференції «Наукова думка сучасності і майбутнього» (м. Дніпро, 26 вересня–6 жовтня 2018 р.); Всеукраїнській науково-практичній конференції «Вітчизняна наука на зламі епох: проблеми та перспективи розвитку» (м. Переяслав-Хмельницький, 14 грудня 2018 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Перспективи розвитку технічних наук у країнах ЄС та в Україні» (Республіка Польща, м. Влоцлавек, 21–22 грудня 2018 р.); III Всеукраїнській науково-практичній конференції «Актуальні проблеми сучасної хімії» (м. Миколаїв 24 травня 2019 р.).

**Публікації.** За результатами дисертаційного дослідження опубліковано 90 наукових праць, у тому числі: 1 монографія у співавторстві; 27 статей у наукових фахових виданнях (з яких 14 – у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз, 5 статей опубліковано одноосібно); 1 – у науковому періодичному виданні іноземної держави; 14 патентів України; 46 тез та текстів доповіді на міжнародних і вітчизняних конференціях; 1 стаття в інших наукових виданнях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається із вступу, 6 розділів, списку використаної літератури (347 найменувань) та додатків. Повний обсяг дисертації 374 сторінки друкованого тексту, основного тексту – 278, містить 102 рисунки, 73 таблиці і 15 додатків.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету, завдання досліджень, визначено об'єкт та предмет дослідження, наукову новизну і практичну цінність одержаних результатів, висвітлено особистий внесок автора, наведено відомості про апробацію наукових результатів, публікації та структуру дисертації.

**Перший розділ** містить огляд бібліографічних джерел, пов'язаних з відомими технологіями одержання біомінеральних добрив з вторинної сировини та їх недоліками, технологічними основами процесів переробки рідких відходів

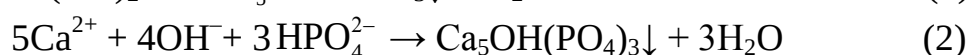
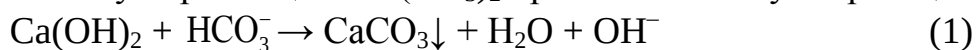
карбаміду та амоній сульфату. На сьогодні відсутні технології одержання біомінеральних добрив, які сприяють більш ефективному засвоєнню рослинами елементів мінерального живлення з одночасним збереженням енергії на процес виробництва. Сучасні промислові технології базуються на використанні висовартісної сировини, в той час, коли відбувається постійне систематичне накопичення відходів, що можуть бути використані як цінний ресурс. Основною перевагою застосування методу біохімічної переробки відходів є зниження екологічного навантаження на навколишнє середовище, ресурсо-, енергозбереження та економія матеріальних витрат. Під час біохімічних перетворень нерозчинні та малорозчинні неорганічні сполуки перетворюються у легко засвоювані, що є важливим аспектом при розробці технологій біомінеральних добрив з вторинної сировини. В першому розділі також зазначено, що на локальних очисних спорудах переробки промислових рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду та амоній сульфату застосовують біохімічний метод, проте системи очистки застарілі і потребують модернізації з точки зору збереження енергії на процес переробки та підвищення ефективності вилучення забруднюючих речовин до світових стандартів.

Дослідженням та розробці технологій переробки природних та техногенних відходів присвячені праці таких науковців: Астреліна І.М., Савенкова А.С., Яворського В.Т., Знака З.О., Півоварова О.А., Волошина М.Д., Лобойка О.Я., Кожухаря О.Я., Мельникова Л.Ф., Сорокіної К.Б., Якушка С.І., Столяренка Г.С., Шевчука В.Я.

У **другому розділі** висвітлено методики експериментальних досліджень, описано лабораторні установки та матеріали, які використано у дисертаційній роботі. Визначено вміст поживних речовин та мікроелементів у N,P,K,Ca-вмісній сировині, встановлено якісні характеристики відходів. Створено експериментальні установки: диспергування компонентів біомінеральних добрив із використанням центробіжного апарата; біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів, що працює в температурному інтервалі 293–326 К; коагуляції і адсорбції міських та виробничих рідких відходів з регулюванням інтенсивності перемішування; біохімічної переробки рідких промислових відходів у дрібнобульбашковому режимі аерації; вакуумування осадів стічних вод виробництва карбаміду. Виробничо-польові випробування біомінеральних добрив для вирощування зернових та зерново-бобових культур виконано відповідно до методики Б.О. Доспехова і методичних рекомендацій ДУ ІЗК НААН.

У **третьому розділі** представлено результати дослідження процесів переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням біомінеральних добрив. Вихідною сировиною для одержання біомінеральних добрив обрано природні та техногенні відходи органо-мінерального походження Дніпровського промислового регіону. Для одержання фосфоровмісного компоненту біомінеральних добрив з міських рідких відходів (МРВ) застосовано шлам виробництва  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Усереднений хімічний склад шламу наступний, % мас.:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  – 63,5; зв'язаного Нітрогену – 10,8;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1,36;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,94;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,06;  $\text{CaO}$  – 21,6;  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,55. Якість вихідних МРВ, мг/дм<sup>3</sup>: Нітроген амонійний – 44,35, фосфати – 16,52, хлориди – 98,9, сульфати – 63,1, Ферум загальний – 1,29;  $\text{БСК}_5$  – 299 мгО<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>.

Для досліджень використано МРВ з вихідним вмістом фосфатів 21,25 мг/дм<sup>3</sup>. Залежність концентрації фосфатів від дози шламу виробництва кальцієвої селітри при тривалості обробки 2 год представлено на рис. 1. При внесенні у рідкі відходи шламу виробництва  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  протікають наступні реакції:



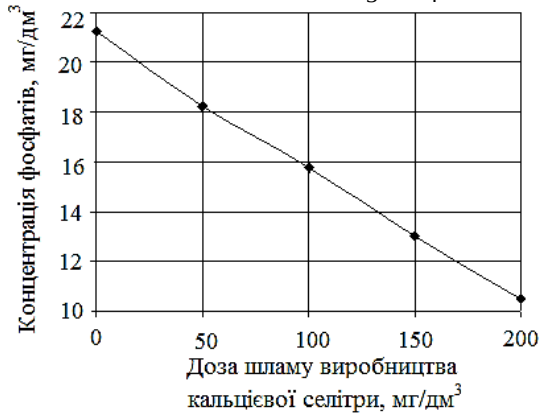
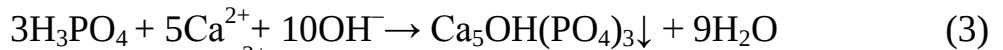


Рисунок 1 – Залежність концентрації фосфатів від дози шламів виробництва кальцієвої селітри при тривалості обробки 2 год

Зниження фосфатів у порівнянні з контрольним зразком по закінченню 2 год при дозі шламів 100 мг/дм³ відбулось на 25,8% (з 21,25 мг/дм³ до 15,75 мг/дм³), при 200 мг/дм³ – на 50,5% (з 21,25 до 10,5 мг/дм³). Продуктами обробки МРВ шламом  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  є трикальційфосфат і гідроксиапатит, що випадають у осад, а частина сполук Фосфору, зокрема поліфосфати, сорбуються на його поверхні. Осад після видалення фосфатів шламом  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  використано як сировину для одержання біомінерального добрива марки А. При застосуванні активного мулу (АМ) як компоненту біомінерального добрива його необхідно попередньо ущільнювати для зменшення вологості. В якості реагенту використано шлам  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Встановлено, що шлам виробництва  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  позитивно впливає на процес ущільнення АМ, а саме: при дозі шламів 0,5–2 г/дм³ вологість АМ зменшується з 98% до показника 96,3–94,5% в порівнянні з відстоюванням без добавки шламів – 97,2%. Для ущільнення АМ також застосовано неорганічні солі  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$  та  $\text{FeCl}_3$ . Виявлено, що найбільш ефективним коагулянт для ущільнення АМ є  $\text{FeCl}_3$  дозою 60 мг/дм³ при часі контактування 30 хв, вологість знижується до показника 95,2%, без добавки коагулянтів – 97,2%. Введення у фосфоровмісні рідкі відходи солі Феруму забезпечує одночасно і коагуляцію фосфатів, тим самим відбувається підвищення їх складової у осадах, що в кінцевому рахунку позитивно впливає на якість біомінеральних добрив.

Встановлено закономірності коагуляції сполук Фосфору із МРВ сумішшю  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$  (1:1 мас.) та  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$  при дозі реагентів 30 мг/дм³ в інтервалі температур 281–303 К для одержання фосфоровмісного компоненту у вигляді осадів  $\text{FePO}_4$  та  $\text{AlPO}_4$ . Отримано наступні значення енергії активації осадження фосфатів: суміш  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$  (1:1 мас.) – 7,48 кДж/моль;  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$  – 6,97 кДж/моль. Для одержання фосфатної складової біомінерального добрива випробовувано наступні адсорбенти: бентоніт, цеоліт, природні адсорбенти (ПА) на основі соняшникового лушпиння (СЛ) та кукурудзяних відходів (КВ) витратою 2 г/дм³. Головна перевага використання ПА на основі СЛ полягає у економічній прийнятності та можливості застосування відпрацьованого сорбенту, насиченого фосфатами, у якості органічно-біомінеральної сировини для виробництва біомінеральних добрив. Подальші дослідження проводили саме з цим сорбентом, витрату якого обрано в інтервалі 2,5–10 г/дм³. Найбільше вилучення фосфатів 12,5 мг/дм³ з МРВ відбулося при дозі адсорбенту 10 г/дм³, оптимальною тривалістю процесу є 3 год. Осад після вилучення фосфатів ПА на основі СЛ в подальших дослідженнях використано як сировину для одержання біомінерального добрива марки Б. Експериментально визначено питому поверхню ПА на основі СЛ, яка становить 75,45 м²/г. В основу наступних досліджень закладено гіпотезу, що під час перебування активного мулу без доступу кисню (у аноксидному режимі) виникає гіпоксія, що в кінцевому рахунку призводить до вивільнення біогенних елементів у водну фазу. Динаміка зміни концентрації фосфатів у водній фазі від тривалості знаходження АМ в аноксидних умовах наведено на рис. 2. Виявлено, що процес дефосфатації суміші

АМ після вторинного відстійника протікає за тими ж закономірностями, що і з резервуару, в період до 20 год аноксидного режиму вміст фосфатів у водній фазі залишається постійним, а починаючи з 22 до 28 год, різко збільшується з 6,5 до 17 мг/дм<sup>3</sup> та з 19,5 до 55,28 мг/дм<sup>3</sup>.

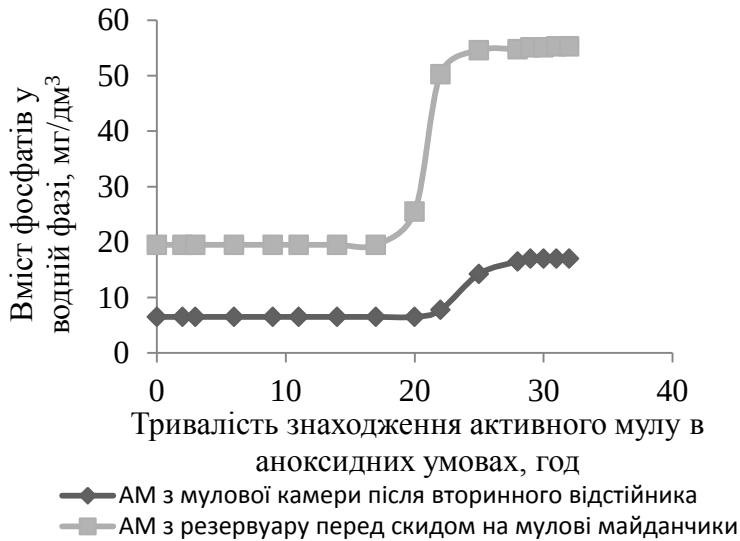


Рисунок 2 – Динаміка зміни концентрації фосфатів у водній фазі від тривалості знаходження АМ в аноксидних умовах

попередньої магнітної активації дефосфатизованого АМ. Експерименти проводили при напрузі 2,5 В та напруженості магнітного поля 500 Е. Тривалість магнітної активації становила 1 год. Залежність залишкової концентрації фосфатів у МРВ від тривалості біохімічної переробки та АМ, що використовувався, наведено на рис. 3. Встановлено, що вплив фізичних полів сприяє підвищенню ступеню біохімічної переробки МРВ, вміст Фосфору знижується з 16,5 до 1,15 мг/дм<sup>3</sup>, ефективність вилучення становить 93% і задовольняє вимогам гранично допустимої концентрації (ГДК) фосфатів у очищених рідких відходах – 3,5 мг/дм<sup>3</sup>.

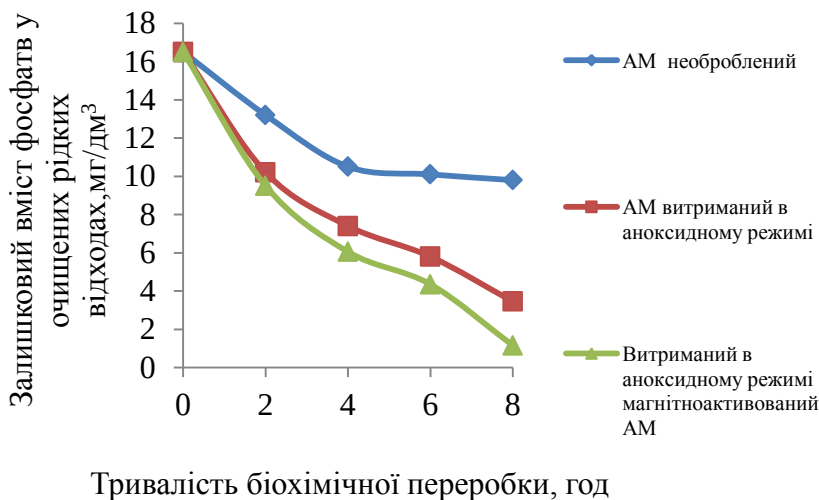


Рисунок 3 – Залежність залишкової концентрації фосфатів у МРВ від тривалості біохімічної переробки

вихідної концентрації спостерігали тільки у пробі зі звичайним аеробним мулом. Виходячи із результатів експериментальних досліджень, метод аноксидної дефосфатизації АМ з наступною магнітною активацією рекомендовано використовувати на практиці.

Піддавати дефосфатизації АМ з резервуару після вторинного відстійника перед скидом на мулові майданчики є більш доцільним, як з точки зору подальшої реагентно-адсорбційної обробки МРВ з максимальним вмістом фосфатів, так і можливості підвищення екологічної безпеки навколишнього середовища поблизу мулових карт за рахунок безпечного скиду мулових вод і попередження евтрофікації водойм.

Процес вилучення фосфатів біохімічним методом інтенсифіковано за рахунок

Електромагнітна обробка мулової суміші, викликаючи активацію ферментативної системи, сприяє збільшенню кількості споживаного Фосфору на внутрішньоклітинний синтез. Ефективність очищення МРВ від фосфатів при використанні АМ, попередньо витриманого в аноксидному режимі складає 79%, концентрація фосфатів також знижується до нормативних вимог.

Незначне зниження фосфатів по відношенню до

вихідної концентрації спостерігали тільки у пробі зі звичайним аеробним мулом.

Для одержання фосфоровмісного компоненту біомінеральних добрив з МРВ досліджено вплив добавки шламу виробництва  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , суміші  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$  та ПА на основі СЛ на ефективність вилучення фосфатів з водної фази АМ після аноксидного режиму, вихідний вміст яких становив  $55,28 \text{ мг/дм}^3$ . Виявлено високу (93,7–95,0%) ефективність вилучення фосфатів з МРВ і забезпечення ГДК при внесенні  $1,4 \text{ г/дм}^3$  шламу виробництва  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ( $C_{\text{зал.}} = 3 \text{ мг/дм}^3$ ),  $140 \text{ мг/дм}^3$  суміші ( $C_{\text{зал.}} = 2,75 \text{ мг/дм}^3$ ) та  $90 \text{ г/дм}^3$  ПА на основі СЛ ( $C_{\text{зал.}} = 3,25 \text{ мг/дм}^3$ ). Як фосфоровмісну сировину для одержання біомінерального добрива марки А використано осад після вилучення фосфатів з МРВ шламом виробництва  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; марки Б – фосфатовмісний осад після обробки МРВ ПА на основі СЛ; В та Г – продукт переробки МРВ сумішшю  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$ .

У якості N,P,K,Ca-вмісної сировини для одержання біомінерального добрива марки А використано рослинні відходи (РВ), ущільнений активний мул та осад після вилучення фосфатів шламом виробництва кальцієвої селітри  $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Експерименти проведено у мезофільному режимі біохімічної переробки при температурі 306 К. Вихідні компоненти, які перероблялися у рідке біомінеральне добрив наступні, % мас.:  $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  – 10; ущільнений шлам виробництва  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  активний мул – 38; рослинні відходи – 52.

Попереднє диспергування необхідне для підвищення швидкості процесу одержання біомінерального добрива шляхом біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів та зменшення тривалості перебування сировини у біореакторі. На рис. 4 показано вплив гідродинамічного режиму перемішування при попередній 30-кратній обробці центробіжним диспергатором на вихід біогазу протягом 28 діб анаеробної переробки відходів при температурі 306 К. Кратність обробки – 30 циклів, обрано на основі аналізу власних попередніх експериментальних даних.

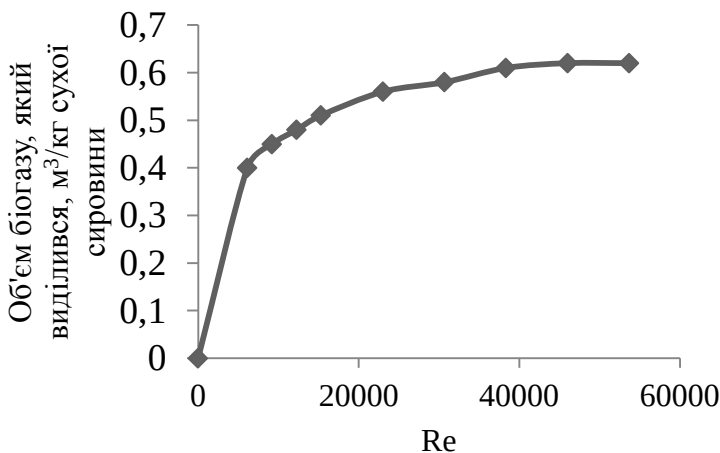


Рисунок 4 – Вплив гідродинамічного режиму перемішування при попередній 30-кратній обробці  $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , ущільненого активного мулу та рослинних відходів на вихід біогазу протягом 28 діб анаеробної переробки при температурі 306 К

Встановлено, що збільшення інтенсивності гідродинамічної обробки сировини з  $\text{Re}=1,53 \cdot 10^4$  до  $\text{Re}=4,6 \cdot 10^4$  призводить до зменшення розміру часток N,P,K,Ca-відходів з 50,7 до 16,04 мкм. На основі експериментальних досліджень обрано технологічно доцільний режим гідродинамічної обробки при  $\text{Re}=4,6 \cdot 10^4$  ( $50 \text{ с}^{-1}$ ). Встановлено залежність розміру часток сировини від гідродинамічного режиму перемішування (рис. 5). Збільшення числа обертів ротора диспергатора позитивно впливає на ступінь подрібнення N,P,K,Ca-відходів до розміру 16,4 мкм за одночасного підвищення виходу біогазу. Дослідження наведені вище проведено при

Встановлено, що максимальний вплив на динаміку виділення біогазу чинить підвищення інтенсивності попереднього диспергування при  $\text{Re}=4,6 \cdot 10^4$  ( $50 \text{ с}^{-1}$ ), при цьому вихід біогазу становить  $0,62 \text{ м}^3/\text{кг}$  сухої сировини. Відхилення від цього показника призводить до зменшення виходу біогазу. Для виявлення основних закономірностей, які характеризують диспергування відходів, можливості моделювання процесу вивчено вплив інтенсивності гомогенізації на розмір часток сировини в інтервалі обробки  $\text{Re}=1,53 \cdot 10^4$ – $4,6 \cdot 10^4$ .



30-кратній обробці вихідної сировини. Для раціонального добору оптимальної кратності попередньої гомогенізації сировини досліджено її вплив на розмір часток суміші при  $Re=4,6 \cdot 10^4$  (рис. 6).

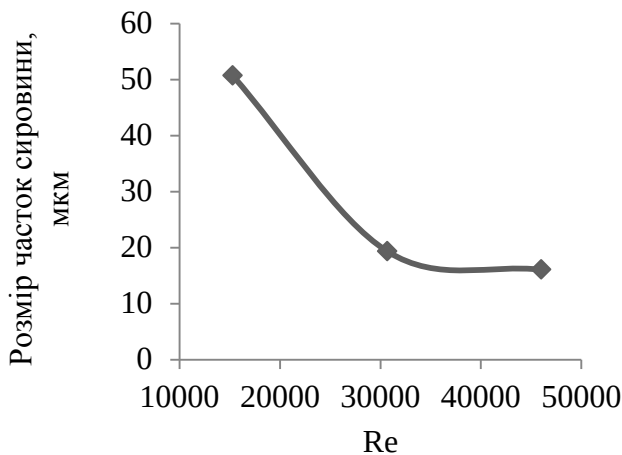


Рисунок 5 – Залежність розміру часток сировини від гідродинамічного режиму перемішування

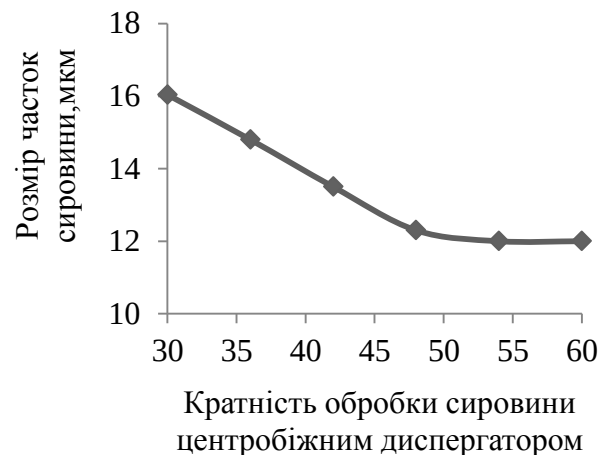


Рисунок 6 – Залежність розміру часток сировини від кратності гідродинамічної обробки при  $Re=4,6 \cdot 10^4$

Виявлено, що за 54 цикли гідродинамічної обробки сировини центробіжним диспергатором при  $Re=4,6 \cdot 10^4$  досягнуто розміру часток  $\approx 12$  мкм, що дає можливість зробити припущення про збільшення поверхні контакту рідкої та твердої фаз N,P,K,Ca-вмісних відходів і, як наслідок, підвищення швидкості анаеробної переробки та ефективності газовиділення. На основі проведеного аналізу оптимальною кратністю обробки вихідної сировини у центробіжному диспергаторі перед подачею у біохімічний реактор є 54 цикли, на частоті обертання ротора  $50 \text{ с}^{-1}$ .

Залежність виходу біогазу від тривалості процесу анаеробної переробки відходів у мезофільному режимі ( $T=306 \text{ K}$ ) при попередньому диспергуванні кратністю 54 цикли при  $Re=4,6 \cdot 10^4$  та без диспергування представлена на рис. 7.

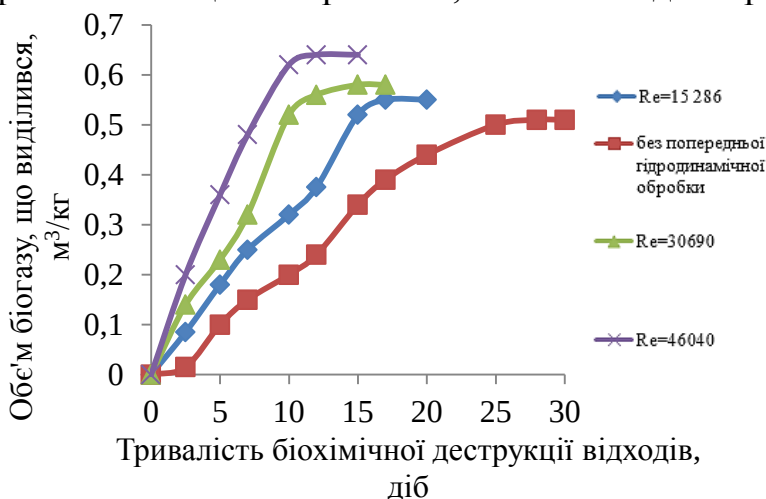


Рисунок 7 – Залежність виходу біогазу від попереднього гідродинамічного режиму обробки та тривалості біохімічної деструкції відходів при температурі 306 K

що органічна частина відходів біохімічно перетворюється в метан та карбон(IV) оксид біогазу.

Збільшення інтенсивності диспергування при заданих вихідних співвідношеннях компонентів і вибраних умовах перемішування призводить до

Встановлено, що збільшення інтенсивності диспергування сировини призводить до підвищення виходу біогазу з 0,51 до 0,64  $\text{м}^3/\text{кг}$  при обробці N,P,K,Ca-вмісних відходів. Попереднє диспергування при  $Re=4,6 \cdot 10^4$  на частоті обертання ротора диспергатора  $50 \text{ с}^{-1}$  дозволяє скоротити тривалість перебування сировини у реакторі одержання біомінерального добрива у 2,3 рази, з 28 до 12 діб. Масовий вміст поживних N,P,K,Ca-компонентів у добриві підвищується за рахунок того,

зниження вмісту Карбону у добриві. Встановлено, що зі збільшенням інтенсивності диспергування з  $Re=1,53 \cdot 10^4$  до  $Re=4,6 \cdot 10^4$  масовий вміст Карбону у добриві знижується з 72 до 44%. Це пояснюється тим, що Карбон трансформується в метан біогазу. Встановлено, що зі збільшенням частоти гідродинамічної обробки з 16,6 до  $50 \text{ с}^{-1}$ , а інтенсивності диспергування відповідно з 1000 об/хв ( $Re=1,53 \cdot 10^4$ ) до 3000 об/хв ( $Re=4,6 \cdot 10^4$ ), вміст поживних речовин у рідкому добриві підвищується на суху речовину, мас. %: N з 3,8 до 5,2; P з 1,66 до 3,8; K з 12,7 до 15,2; Ca з 7,0 до 10,2.

Крім диспергування, для інтенсифікації процесу біохімічної переробки відходів використано мікробіологічно активну добавку (МАД) наступного складу, %: вода – 90; білки (альбумін та глобулін) – 7; вуглеводи (молочний цукор) – 2,95; жири – 0,05. У якості вихідної сировини для одержання біомінерального добрива марки Б застосовано ущільнений АМ та фосфатовмісний осад після обробки МРВ природним адсорбентом на основі СЛ. Вихідні компоненти, які завантажувалися у реактор одержання біомінерального добрива, % мас.: фосфатовмісний осад після обробки МРВ природним адсорбентом на основі СЛ – 84,6%; ущільнений АМ ферум(III) хлоридом – 15,4%.

Досліджено вплив співвідношення «мікробіологічно активна добавка:сировина» на вихід біогазу. Процес переробки відходів тривав 20 діб. Встановлено, що співвідношення «мікробіологічно активна добавка:сировина» 1:30 є оптимальним, адже за даних умов виявлено максимальний вихід біогазу  $0,47 \text{ м}^3/\text{кг}$ . В наступних дослідженнях використано саме це співвідношення. Встановлено вплив МАД на інтенсифікацію процесу переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів (рис. 8).

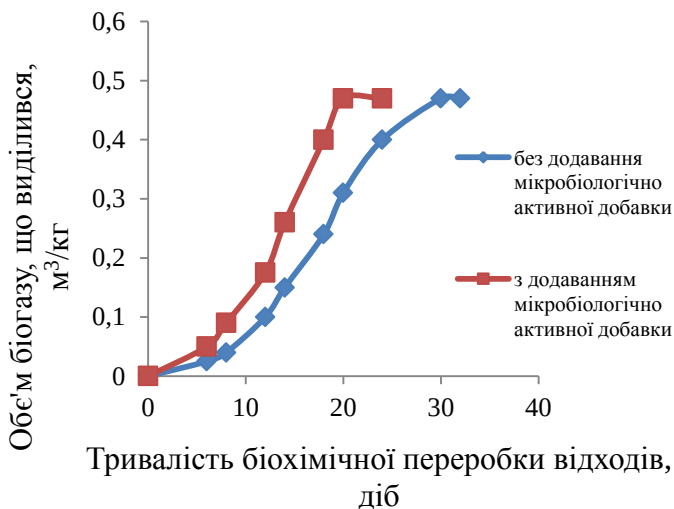


Рисунок 8 – Залежність виходу біогазу від тривалості біохімічної переробки відходів при температурі 306 К

Виявлено, що для даного типу сировини, додавання МАД призводить до скорочення тривалості біохімічної переробки відходів у 1,5 рази, з 30 до 20 діб. Проаналізовано вміст N,P,K,Ca-компонентів та Карбону у осаді після біохімічної переробки відходів в перерахунку на суху речовину. Визначено, що вміст Карбону у осаді складає 41,8%, він містить достатню кількість поживних для рослин компонентів в перерахунку на суху речовину, %: Нітрогену – 5,2; Кальцію – 9,85; Калію – 10,1; Фосфору – 5,02. У якості вихідної сировини для одержання біомінеральних добрив марок В та Г використано відходи тваринницького комплексу ВТК (90% мас.) та побутові харчові відходи ПХВ (90% мас.). Для збільшення фосфатної складової у добривах у реактори завантажували 10% осаду після коагуляційного вилучення фосфатів з МРВ сумішшю  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$ . Для інтенсифікації процесу переробки відходів до кожного типу сировини додавали МАД у співвідношенні 1:30. На рис. 9 представлено залежності об'єму біогазу, який виділився від тривалості біохімічної переробки та виду сировини.



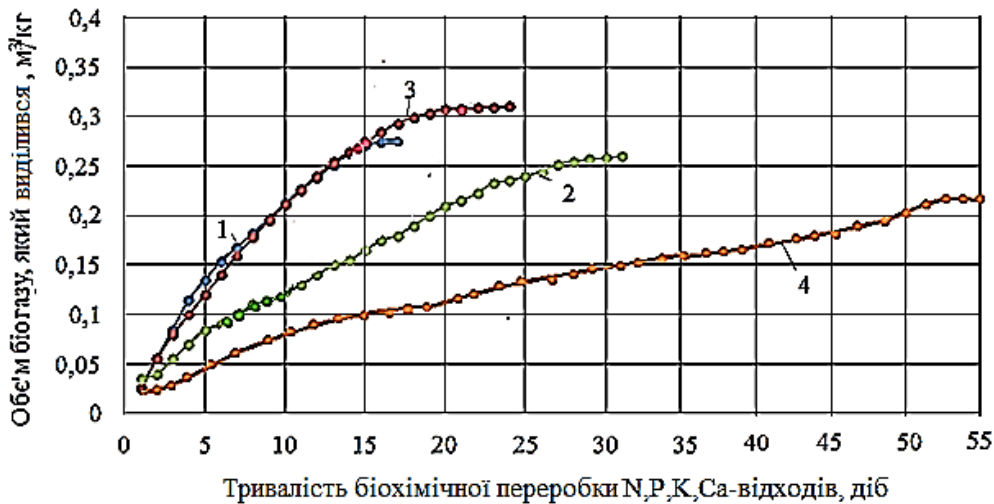


Рисунок 9 – Залежність об'єму біогазу, який виділився від тривалості біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів та виду сировини

1 – ВТК, осад після коагуляційного вилучення фосфатів з МРВ з додаванням МАД;  
2 – ВТК, осад після коагуляційного вилучення фосфатів з МРВ без добавок;  
3 – ПХВ, осад після коагуляційного вилучення фосфатів з МРВ з додаванням МАД;  
4 – ПХВ, осад після коагуляційного вилучення фосфатів з МРВ без добавок

Встановлено, що при використанні в якості вихідної сировини ВТК із додаванням МАД, тривалість біохімічної переробки становить 16 діб, без введення МАД – 31 добу. Вихід біогазу з ПХВ та МАД склав  $0,31 \text{ м}^3/\text{кг}$  за 24 доби, що у 2,2 рази швидше ніж у пробі без ферментативної добавки – 53 доби. Отже, додавання МАД до сировини призводить до скорочення часу перебування продуктів переробки у біохімічному реакторі у 1,9–2,2 рази.

Вивчено вплив попередньої обробки сировини центробіжним диспергатором частотою  $50 \text{ с}^{-1}$  ( $Re=4,6 \cdot 10^4$ ) в поєднанні з мікробіологічною активацією на динаміку виділення біогазу та якість рідких осадів після біохімічної переробки відходів, які запропоновано використовувати у якості добрив. Експериментальні криві виходу біогазу в залежності від початкової сировини при температурі 306 K показано на рис. 10.

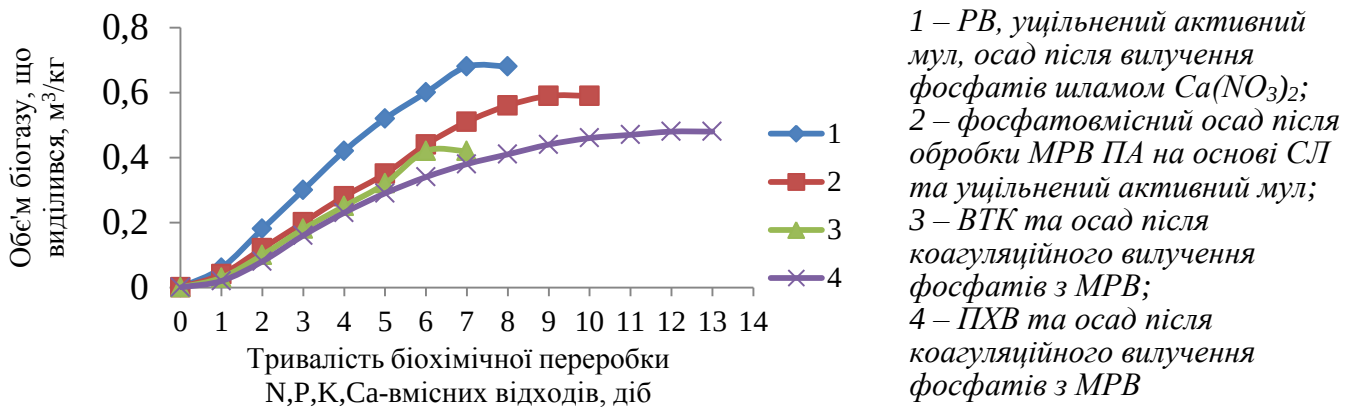


Рисунок 10 – Експериментальні криві виходу біогазу в залежності від початкової сировини при температурі 306 K

При застосуванні методів попереднього диспергування та мікробіологічної активації скорочено час перебування сировини у реакторі до 6–12 діб в залежності від відходів, які перероблялись у добрива.

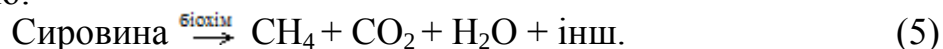
Хімічний склад біомінеральних добрив марок А, Б, В та Г, одержаних з відходів в перерахунку на суху речовину у порівнянні з діючим стандартом ДСТУ 7369:2013 наведено у табл. 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад біомінеральних добрив, одержаних з відходів в перерахунку на суху речовину у порівнянні з ДСТУ 7369:2013

| Найменування показника                                       | Відходи, що перероблялись у біомінеральні добрива                                              |                                                                                                |                                                                                |                                                                                | ДСТУ 7369:2013 групи 1 |
|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
|                                                              | РВ, ущільнений АМ та осад після вилучення фосфатів шламом $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (марка А) | Фосфатовмісний осад після обробки та ущільнений МРВ активний мул ферум(III) хлоридом (марка Б) | ВТК з додаванням осаду після коагуляційного вилучення фосфатів з МРВ (марка В) | ПХВ з додаванням осаду після коагуляційного вилучення фосфатів з МРВ (марка Г) |                        |
| Масова частка органічної речовини, %                         | 44,0                                                                                           | 40,8                                                                                           | 60,5                                                                           | 62,3                                                                           | не менше 40            |
| Масова частка поживних речовин, %<br>$\text{N}_{\text{заг}}$ | 7,2                                                                                            | 6,7                                                                                            | 3,8                                                                            | 3,0                                                                            | не менше 1,5           |
| $\text{P}_{\text{заг}}$                                      | 5,3                                                                                            | 6,0                                                                                            | 2,75                                                                           | 2,62                                                                           | не менше 0,7           |
| K                                                            | 16,4                                                                                           | 12,3                                                                                           | 3,54                                                                           | 9,75                                                                           | –                      |
| Ca                                                           | 14,6                                                                                           | 10,4                                                                                           | 11,3                                                                           | 9,98                                                                           | –                      |
| Мікроелементи, мг/кг<br>Sr                                   | 63                                                                                             | 28                                                                                             | 24                                                                             | –                                                                              | 50-70                  |
| Cr                                                           | -                                                                                              | -                                                                                              | 150                                                                            | –                                                                              | 100-400                |
| Mn                                                           | 430                                                                                            | 260                                                                                            | 620                                                                            | 200                                                                            | 250-750                |
| Zn                                                           | 256                                                                                            | 700                                                                                            | 227                                                                            | 8                                                                              | 300-1000               |
| Cu                                                           | 67                                                                                             | 288                                                                                            | 80                                                                             | 16                                                                             | 100-300                |
| Fe                                                           | 9079                                                                                           | 2040                                                                                           | 3920                                                                           | 658                                                                            | Не нормується          |
| Si                                                           | 1400                                                                                           | 6000                                                                                           | 3312                                                                           | 9520                                                                           | Не нормується          |
| Br                                                           | 83                                                                                             | -                                                                                              | -                                                                              | -                                                                              | Не нормується          |
| Zr                                                           | 14                                                                                             | -                                                                                              | -                                                                              | -                                                                              | Не нормується          |
| Mo                                                           | 12                                                                                             | -                                                                                              | -                                                                              | -                                                                              | Не нормується          |
| Sn                                                           | 29                                                                                             | -                                                                                              | -                                                                              | -                                                                              | Не нормується          |
| Al                                                           | -                                                                                              | -                                                                                              | 3,4                                                                            | 2,7                                                                            | Не нормується          |

Біомінеральні добрива, одержані з відходів, відповідають існуючим стандартам, є поживними, містять у достатній кількості такі важливі компоненти як Нітроген, Фосфор, Калій та Кальцій. Вміст важких металів не перевищує гранично допустимих норм. Найбільший вміст поживних елементів виявлено у зразках біомінеральних добрив марок А та Б.

Оскільки в процесі біохімічної переробки відходів бере участь ацетатогенний і метаногенний субстрати, то для знаходження кінетичних параметрів процесу запишемо брутто-реакцію:



Виходячи з експериментальних досліджень, максимальний вихід біогазу виявлено при використанні у якості сировини РВ, ущільненого АМ та осаду після вилучення фосфатів шламом кальцієвої селітри.

У сучасних метантенках найчастіше приймають мезофільний ( $t=33^{\circ}\text{C}$ , 306 K) або термофільний ( $t=53^{\circ}\text{C}$ , 326 K) режими переробки відходів. Встановлено вплив температури на вихід біогазу та метану для знаходження кінетичних параметрів процесу переробки відходів, а саме константи швидкості та уявної енергії активації реакції мікробіологічного окислення.

Залежність виходу біогазу (а) та метану (б) в інтервалі значень температур 293–326 K представлено на рис. 11.

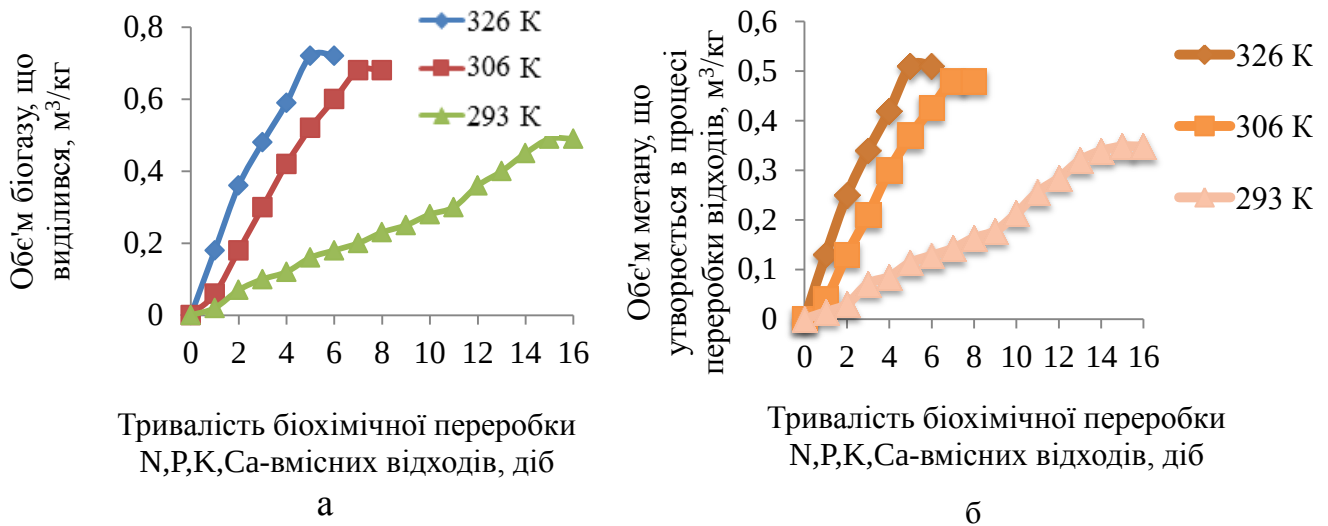


Рисунок 11 – Залежність виходу біогазу (а) та метану (б) від температури і тривалості біохімічної переробки  $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , рослинних відходів, ущільненого активного мулу

Виявлено, що зі збільшенням температури об'єм виділеного біогазу та метану збільшується. При температурі 293 K максимальний вихід біогазу становить,  $\text{m}^3/\text{kg}$ : 293 K – 0,72; 306 K – 0,68; 226 K – 0,49; метану  $\text{CH}_4$ ,  $\text{m}^3/\text{kg}$ : 0,51; 0,48 та 0,35 відповідно. Експерименти показали, що у біогазі, отриманому з рослинних відходів, ущільненого активного мулу та осаду після вилучення фосфатів шламом виробництва  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  міститься 71% метану, решта – вуглекислий газ.

Визначено уявну енергію активації реакції мікробіологічного окислення N,P,K,Ca-вмісних відходів, яка становить 24,851 кДж/моль та константи швидкості при температурі, K: 293 –  $1,184 \cdot 10^{-6}$ ; 306 –  $1,165 \cdot 10^{-6}$ ; 326 –  $4,2 \cdot 10^{-7}$ , порядок реакції є близьким до 1.

Для розробки математичної моделі процесу переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів представимо реактор одержання біомінерального добрива як складну гетерогенну систему, яка складається з двох фаз: «твердий субстрат-рідина» та «газова суміш - біомінеральне добриво».

Перенесення речовини з ядра потоку фази «твердий субстрат-рідина» в ядро потоку фази «газова суміш - біомінеральне добриво» через границю розділу фаз розглянуто як багатостадійний процес, що включає такі етапи:

- перенесення речовини в межах передавальної фази «твердий субстрат-рідина» з ядра потоку до міжфазної межі, що реалізується за допомогою конвективної і молекулярної дифузії. Швидкість переносу речовини в межах фази «твердий субстрат-рідина» визначається величиною окремого коефіцієнта масовіддачі  $\beta_{\text{с}}$ ;

- перенесення речовини в межах від границі розділу фаз у ядро потоку приймальної фази «газова суміш-біомінеральне добриво». Цей етап також реалізується за допомогою конвективної і молекулярної дифузії в межах фази

«газова суміш-біомінеральне добриво», швидкість перенесення речовини визначається величиною окремого коефіцієнта масовіддачі  $\beta_x$ .

Загальні закономірності перенесення речовини описуються диференціальним рівнянням дифузійно-конвективного переносу, що за фізичним змістом є законом збереження маси речовини, яка передається в будь-якій точці потоку.

Для стаціонарного процесу перенесення речовини в фазах «твердий субстрат-рідина» та «газова суміш - біомінеральне добриво» запишемо рівняння масопередачі на межі розділення фаз:

$$dM_y = -D_y \frac{\partial C}{\partial l} \cdot dF = \beta_y (y - y_{гр}) dF \quad (6)$$

$$dM_x = -D_x \frac{\partial C}{\partial l} \cdot dF = \beta_x (x - x_{гр}) dF \quad (7)$$

де  $M$  – маса переданої речовини, кг;  $F$  – поверхня контакту фаз,  $m^2$ ;  $C$  – концентрація,  $кг/м^3$ ;  $y, x$  – робоча (поточна) концентрація речовини у фазах «твердий субстрат-рідина» і «газова суміш-біомінеральне добриво» в локальному перетині потоку відповідно;  $y_{гр}, x_{гр}$  – гранична концентрація речовини в фазах «твердий субстрат-рідина» і «газова суміш - біомінеральне добриво» відповідно;  $\beta_y$  – коефіцієнт масовіддачі, що характеризує швидкість переносу речовини в межах фази «твердий субстрат-рідина»,  $м/с$ ;  $\beta_x$  – коефіцієнт масовіддачі, що характеризує швидкість переносу речовини в межах фази «газова суміш-біомінеральне добриво»,  $м/с$ ;  $D_y, D_x$  – коефіцієнти дифузії переданої речовини в фазі «твердий субстрат-рідина» і «газова суміш-біомінеральне добриво»,  $м^2/с$ ;  $l$  – визначальний лінійний розмір,  $м$ .

Після математичних перетворень рівнянь 6 та 7 визначено коефіцієнти масовіддачі в розглянутих фазах:

$$\beta_y = \frac{N_{udy} \cdot D_y}{l}; \beta_x = \frac{N_{udx} \cdot D_x}{l} \quad (8)$$

де  $N_{udy}, N_{udx}$  – число Нуссельта дифузійне для фаз «твердий субстрат-рідина» і «газова суміш - біомінеральне добриво» відповідно.

Визначено коефіцієнти масовіддачі для фази «твердий субстрат-рідина» ( $199,28 \cdot 10^{-6} м/с$ ) та «газова суміш-біомінеральне добриво» ( $142,72 \cdot 10^{-5} м/с$ ).

Процес переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів у біомінеральне добриво за участю субстрату описано за допомогою рівняння:

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = (\frac{\mu_1}{a+L} - \frac{\mu_2 b}{b+L} - p)X, \\ \frac{dL}{dt} = pL_0 - pL - \frac{\beta \mu_1 L}{a+L} X, \\ \frac{dV}{dt} = \gamma X(t), \end{cases} \quad (9)$$

з початковими даними

$$X(0)=X_0, L(0)=L_0, V(0)=V_0=0,$$

де  $X$  – концентрація субстрату,  $кг/м^3$ ;  $L$  – концентрація поживних речовин, що засвоюються субстратом,  $кг/м^3$ ;  $V$  – вихід біогазу,  $м^3$ ;  $\mu_1$  і  $\mu_2$  – максимально можливі відносні швидкості відповідно приросту і відмирання субстрату,  $д\bar{б}^{-1}$ ;  $\beta$  – безрозмірний коефіцієнт засвоєння сировини;  $p$  – відносна швидкість надходження

сировини,  $\text{діб}^{-1}$ ;  $\gamma$  – коефіцієнт швидкості перетворення поживних речовин у біогаз і біодобриво,  $\text{м}^3/(\text{діб} \cdot \text{кг}/\text{м}^3)$ ;  $a$  і  $b$  – емпіричні коефіцієнти,  $\text{м}^3/\text{кг}$ .

У рівнянні 9 враховано швидкості приросту та відмирання субстрату. Швидкість утворення біогазу як супровідного продукту процесу переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів задається прямо пропорційною концентрації субстрату. Особливістю системи (9) є відсутність змінної  $V$  у правій частині рівняння. Тому третє рівняння розглянуто незалежно від інших. Швидкість виходу біогазу становитиме:

$$w = \frac{dV}{dt} = \gamma X \quad (10)$$

Установку одержання біомінеральних добрив випробувано у різних режимах. При періодичному режимі реактор наповнювали одноразово і спорожнювали по завершенню процесу переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів. При безперервному режимі здійснювалась постійна подача нової порції N,P,K,Ca-вмісних відходів і одночасне видалення переробленої порції сировини. У моделі (9) у випадку періодичного режиму подачі сировини  $p=0$ , безперервного –  $p>0$ . Відносну швидкість надходження сировини визначено із виразу:

$$p = \frac{1}{Q} \frac{dQ}{dt}, \quad (11)$$

де  $Q$  – об'єм сировини у реакторі одержання біомінерального добрива (при повному завантаженні об'єм сировини дорівнює об'єму реактора і є постійним);  $\frac{dQ}{dt}$  – абсолютна швидкість надходження сировини. У табл. 2 представлена оцінка параметрів математичної моделі (9), які одержані у мезофільному режимі ( $T=306 \text{ K}$ ) при періодичному режимі подачі сировини.

Таблиця 2 – Оцінка коефіцієнтів моделі

| Коефіцієнт | N,P,K,Ca-вмісні відходи                                                                        |                                                                                         |                                                      |                                                      |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
|            | $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ ,<br>$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , РВ,<br>ущільнений АМ | Фосфатовмісний осад після<br>адсорбції фосфатів з МРВ ПА на<br>основі СЛ, ущільнений АМ | ВТК з добавкою<br>$\text{FePO}_4$ та $\text{AlPO}_4$ | ПХВ з добавкою<br>$\text{FePO}_4$ та $\text{AlPO}_4$ |
| $\mu_1$    | 0,0487                                                                                         | 0,0461                                                                                  | 0,036                                                | 0,0449                                               |
| $\mu_2$    | 0,0083                                                                                         | 0,0078                                                                                  | 0,00625                                              | 0,0076                                               |
| $a$        | 4,851                                                                                          | 4,589                                                                                   | 3,647                                                | 4,471                                                |
| $b$        | 1,937                                                                                          | 1,832                                                                                   | 1,456                                                | 1,7858                                               |
| $\beta$    | 0,512                                                                                          | 0,3763                                                                                  | 0,376                                                | 0,461                                                |
| $\gamma$   | 0,051                                                                                          | 0,047                                                                                   | 0,0378                                               | 0,04635                                              |

Для отримання стабільного виходу біогазу протягом тривалого проміжку часу знайдено стаціонарні рішення (точки спокою) системи (9) і значення швидкості подачі сировини  $p$ , відповідні асимптотичній стабільності системи для безперервного режиму ( $p>0$ ). Рішення системи (9) у разі використання у якості сировини  $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , рослинних відходів та ущільненого активного мулу представлено на рис. 12 у вигляді сімейства фазових траєкторій, побудованих при різних значеннях параметра  $p$ . Точки спокою описують в фазовому просторі стаціонарні криві. Аналіз стаціонарної кривої показує, що існує оптимальне значення швидкості  $p_{\text{орт}}$ , яке відповідає максимальному значенню  $X$  на стаціонарній кривій. Графік залежності середньодобового виходу біогазу від швидкості подачі сировини наведено на рис. 13.

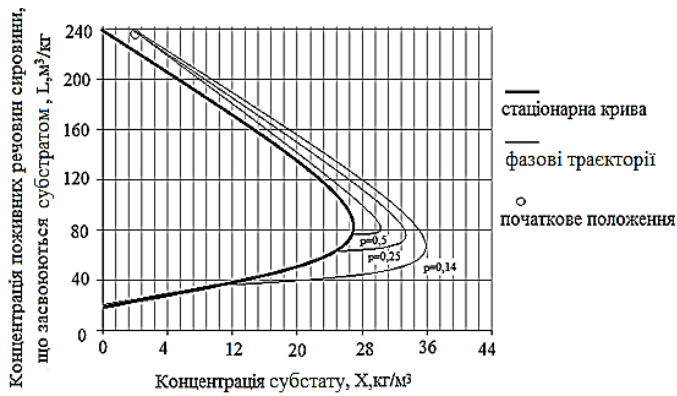
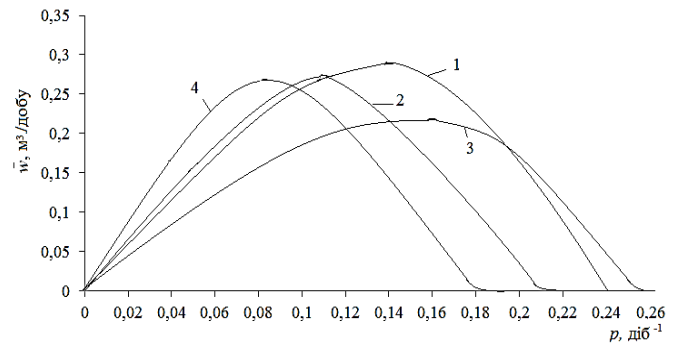


Рисунок 12 – Фазові траєкторії для  $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , рослинних відходів та ущільненого активного мулу



1 –  $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , РВ, ущільнений АМ; 2 – фосфатовмісний осад після адсорбції фосфатів з МРВ ПА на основі СЛ, ущільнений АМ; 3 – ВТК з добавкою  $\text{FePO}_4$  та  $\text{AlPO}_4$ ; 4 – ПХВ з добавкою  $\text{FePO}_4$  та  $\text{AlPO}_4$

Рисунок 13 – Вплив швидкості подачі сировини на середньодобовий вихід біогазу

Максимальні значення залежностей, наведених на рис. 13, відповідають оптимальним значенням швидкості подачі сировини  $p_{\text{opt}}$ . Значення оптимальної швидкості подачі сировини  $p_{\text{opt}}$  і відповідна швидкість утворення біогазу для різних видів N,P,K,Ca-вмісних відходів представлено у табл. 3.

Таблиця 3 – Оптимальні параметри процесу переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів

| Гомогенізовані та мікробіологічно активовані N,P,K,Ca-вмісні відходи                                   | Характеристики                                                   |                                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
|                                                                                                        | Оптимальна відносна швидкість подачі сировини, діб <sup>-1</sup> | Середньо-добовий вихід біогазу, м³/добу |
| $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , рослинні відходи, ущільнений АМ | 0,14                                                             | 0,288                                   |
| Фосфатовмісний осад після адсорбції фосфатів з МРВ ПА на основі СЛ, ущільнений АМ                      | 0,11                                                             | 0,273                                   |
| ВТК з добавкою $\text{FePO}_4$ та $\text{AlPO}_4$                                                      | 0,16                                                             | 0,217                                   |
| ПХВ з добавкою $\text{FePO}_4$ та $\text{AlPO}_4$                                                      | 0,083                                                            | 0,266                                   |

До теперішнього часу найбільш поширеним способом виробництва кальцинованої соди є амоніачний, що базується на використанні у якості сировини кухонної солі і вапняку. У той же час технологія одержання кальцинованої соди амоніачним способом недосконала за ступенем використання сировини, наявністю значної кількості рідких, твердих і газоподібних відходів, а також втрат теплової енергії. Тому постає завдання у розробці нового способу одержання кальцинованої соди, що базується на принципах «зеленої» хімії.

При використанні у якості сировини або палива метану, виробленого із біогазу після переробки відходів необхідно попередньо вилучити вуглекислий газ, який є баластом даного виробництва.

Окрім того, розробка раціонального методу вилучення вуглекислого газу призведе до уникнення парникового ефекту, що зумовлений виділенням  $\text{CO}_2$  і є однією з причин глобального потепління.

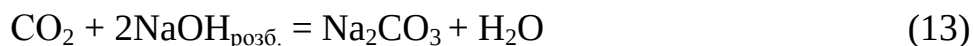
Біогаз, що утворювався в процесі біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів розділяли, пропускаючи його через розчин натрій гідроксиду, задля того, щоб відділити метан від вуглекислого газу.



У залежності від концентрації натрій гідроксиду взаємодія NaOH із CO<sub>2</sub> біогазу може призвести до утворення різноманітних речовин. У випадку концентрованого розчину лугу утворюється кисла сіль – натрій гідрокарбонат за реакцією:

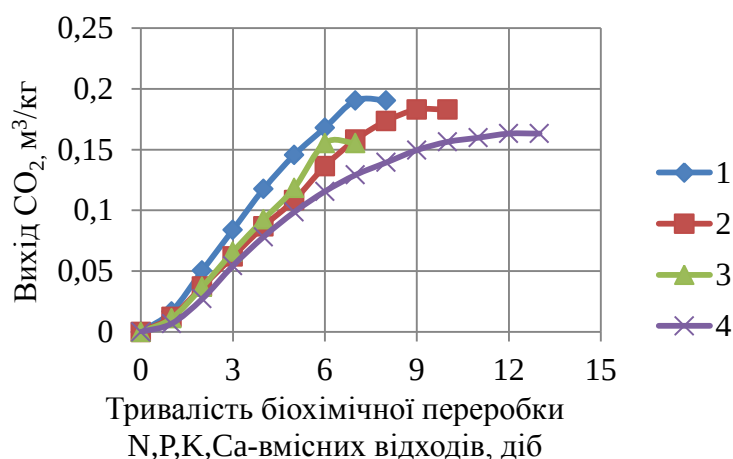


В результаті взаємодії розбавленого розчину NaOH з діоксидом Карбону утворюється цінний для хімічної промисловості продукт – кальцинована сода за реакцією:



Виходячи із цього, вирішується актуальне завдання хімічної промисловості України – отримання кальцинованої соди з одночасним зменшенням викидів «парникового» газу – CO<sub>2</sub>.

Виявлено експериментальну залежність виходу CO<sub>2</sub> від тривалості біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів та вихідної сировини (рис. 14).



1 – Ca<sub>5</sub>OH(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, рослинні відходи, ущільнений АМ; 2 – фосфатовмісний осад після адсорбції фосфатів з МРВ ПА на основі СЛ, ущільнений АМ; 3 – ВТК з добавкою FePO<sub>4</sub> та AlPO<sub>4</sub>; 4 – ПХВ з добавкою FePO<sub>4</sub> та AlPO<sub>4</sub>

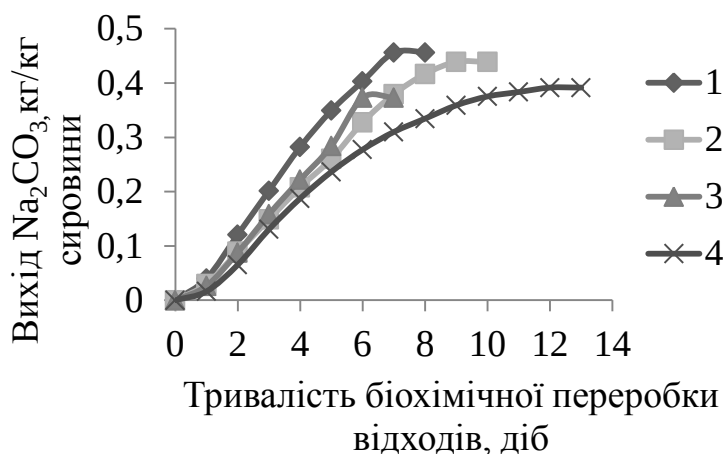
Рисунок 14 – Залежність виходу CO<sub>2</sub> від тривалості біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів та вихідної сировини

переробці ПХВ з добавкою FePO<sub>4</sub> та AlPO<sub>4</sub> (крива 4) вихід CO<sub>2</sub> складає 0,1632 м<sup>3</sup>/кг (крива 4) при тривалості процесу 12 діб. Найбільшу кількість метану 71% виявлено у біогазі, отриманому із рослинних відходів, ущільненого АМ та осаду після видалення фосфатів шламом виробництва кальцієвої селітри; найменшу – 62% із ВТК та осадів після коагуляційного вилучення фосфатів. Біогаз для досліджень отримано у лабораторних умовах, внаслідок біохімічної деструкції відходів, а як поглинач CO<sub>2</sub> використано NaOH концентрацією 5%, 10%, 15%, 20%, 30%. Одержаний біогаз пропущено через розчин лугу і визначено залишковий вміст карбон(IV) оксиду у газовій суміші. Встановлено, що найвищий ступінь поглинання CO<sub>2</sub> 98,53–98,71% досягається за концентрації NaOH в інтервалі 10–20%. Відхилення від цього інтервалу концентрацій призводить до зниження ефективності вилучення карбон(IV) оксиду із біогазу. Порівняння експериментальних даних, одержаних при різних концентраціях натрій гідроксиду, дозволяють зробити висновок про те, що оптимальною є концентрація NaOH – 10%. Тому подальші експериментальні дослідження процесу одержання кальцинованої соди проведено саме при цій концентрації. На рис. 15 представлено вихід кальцинованої соди в

Найбільший вихід карбон(IV) оксиду 0,1904 м<sup>3</sup>/кг за 6 діб (крива 1) виявлено при використанні у якості вихідної сировини Ca<sub>5</sub>OH(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, рослинних відходів, ущільненого АМ; вихід вуглекислого газу при переробці фосфатовмісного осаду після адсорбції фосфатів з МРВ ПА на основі СЛ та ущільненого АМ становить 0,1829 м<sup>3</sup>/кг за 9 діб (крива 2). Об'єм утвореного вуглекислого газу при переробці ВТК з добавкою FePO<sub>4</sub> та AlPO<sub>4</sub> становить 0,1554 м<sup>3</sup>/кг (крива 3) за 6 діб процесу. При анаеробній



залежності від типу сировини.



1 –  $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , рослинні відходи, ущільнений АМ; 2 – фосфатовмісний осад після адсорбції фосфатів з МРВ ПА на основі СЛ, ущільнений АМ; 3 – ВТК з добавкою  $\text{FePO}_4$  та  $\text{AlPO}_4$ ; 4 – ПХВ з добавкою  $\text{FePO}_4$  та  $\text{AlPO}_4$

Рисунок 15 – Вихід кальцінованої соди від тривалості біохімічної переробки відходів при поглинанні  $\text{CO}_2$  із біогазу 10% розчином  $\text{NaOH}$

Залежність вмісту іонів  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Mg}^{2+}$  від дози соди, часу експерименту та вихідної концентрації у рідких відходах представлена на рис. 16 та 17.

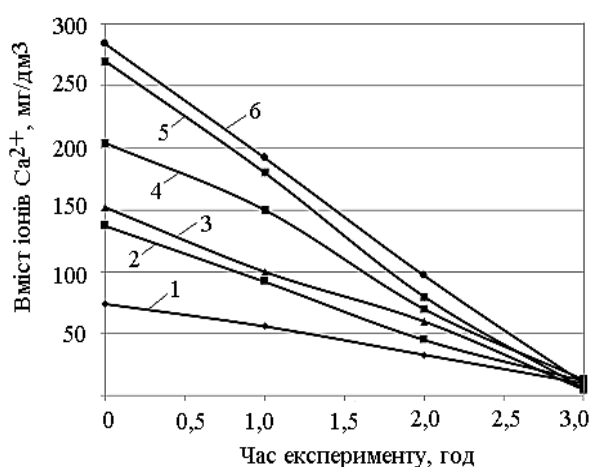


Рисунок 16 – Залежність вмісту іонів  $\text{Ca}^{2+}$  від часу експерименту та вихідної концентрації у рідких відходах при дозі соди, моль/дм<sup>3</sup>: 1 – 0,0026; 2 – 0,0044; 3 – 0,0110; 4 – 0,0057; 5 – 0,0120; 6 – 0,0110

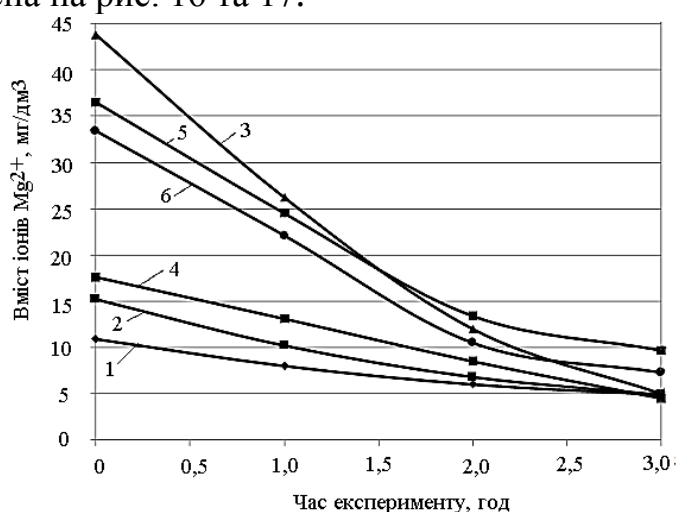


Рисунок 17 – Залежність вмісту іонів  $\text{Mg}^{2+}$  від часу експерименту та вихідної концентрації у рідких відходах при дозі соди, моль/дм<sup>3</sup>: 1 – 0,0026; 2 – 0,0044; 3 – 0,0110; 4 – 0,0057; 5 – 0,0120; 6 – 0,0110

Вихідна концентрація іонів  $\text{Ca}^{2+}$  відповідно становила: 1 – 74; 2 – 137; 3 – 152; 4 – 204; 5 – 270; 6 – 284 (рис. 16) та іонів  $\text{Mg}^{2+}$ : 1 – 10,9; 2 – 15,2; 3 – 43,8; 4 – 17,6; 5 – 36,5; 6 – 33,4 (рис. 17). В результаті експериментальних досліджень знижено постійну жорсткість до нормативних показників якості води, що використовується у технологічних процесах (менше 9 мг·екв/дм<sup>3</sup>).

**Четвертий розділ** дисертаційної роботи присвячений дослідженню процесів переробки рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду та амоній сульфату. У виробництві карбаміду  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  з амоніаку і вуглекислого газу утворюються рідкі нітрогеновмісні відходи, які піддають біохімічній переробці на установці нітри-

Найбільший вихід кальцінованої соди 0,456 кг виявлено при поглинанні  $\text{CO}_2$ , що утворюється при анаеробній переробці  $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , рослинних відходів та ущільненого АМ; найменший вихід  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 0,37296 кг спостерігали при обробці 10% розчином  $\text{NaOH}$  ВТК з добавкою  $\text{FePO}_4$  та  $\text{AlPO}_4$  (крива 3). Соду, яку одержано в процесі поглинання  $\text{CO}_2$  із біогазу натрій гідроксидом використано як реагент для переробки зливних відходів відділення водопідготовки виробництва амоніаку.

денітрифікації. Показником якості очищених рідких відходів є концентрація Нітрогену амонійного. Якщо його вміст менший  $0,7 \text{ мг/дм}^3$ , то процес нітрифікації завершено. Встановлено, що оптимальним часом нітрифікації при питомій витраті повітря  $1,4 \text{ м}^3/\text{м}^3$  є 18 год;  $2,75 \text{ м}^3/\text{м}^3$  – 15 год;  $4,15 \text{ м}^3/\text{м}^3$  – 13 год і  $5,5 \text{ м}^3/\text{м}^3$  – 12 год. Результати експериментів підтверджені промисловими випробуваннями і свідчать про те, що в умовах очисних споруд виробництва карбаміду існує реальна можливість скоротити інтенсивність подачі повітря на 25%, економлячи таким чином витрати енергії на аерацію. При описанні процесу окиснення Нітрогену амонійного в інтервалі часу 2–10 год за допомогою рівнянь хімічної кінетики знайдено константи швидкості хімічної реакції в залежності від температури, а саме:  $385 \text{ К} - 5,46 \cdot 10^{-4}$ ;  $291 \text{ К} - 6,43 \cdot 10^{-4}$ ;  $298 \text{ К} - 7,61 \cdot 10^{-4}$ , уявна енергія активації –  $6,49 \text{ кДж/моль}$ .

Процес окислення Нітрогену амонійного до нітратів відбувається у нітрифікаторі, що представляє собою 4-секційний аеротенк-змішувач глибиною 4,4 м, шириною 9 м, довжиною 84 м. Рідкі відходи поступають у нітрифікатор, далі контактують з регенованим активним мулом, перемішуються та аеруються повітрям, що подається в розміщеному на дні аеротенка пристрої. Для описання процесу нітрифікації запропоновано математичну модель ідеального змішування:

$$V = \frac{dM_1}{dt} = (M_0 - M_1)w + q_M V \quad (14)$$

$$V = \frac{dC_1}{dt} = (C_0 - C_1)w + q_C V \quad (15)$$

$$\text{з початковими умовами } M_0 = \text{const}, C_0 = \text{const} \quad (16)$$

де  $M_0, M_1$  – концентрація субстрату у вихідному потоці і об'ємі нітрифікатора відповідно,  $\text{г/м}^3$ ;  $C_0, C_1$  – концентрація Нітрогену амонійного у вихідному потоці і об'ємі нітрифікатора відповідно,  $\text{г/м}^3$ ;  $q_M$  – швидкість росту субстрату,  $\text{год}^{-1}$ ;  $q_C$  – швидкість окислення Нітрогену амонійного активним мулом;  $V$  – об'єм нітрифікатора,  $\text{м}^3$ ;  $w$  – питома витрата повітря,  $\text{м}^3/\text{м}^3$ ;  $t$  – тривалість біохімічної переробки відходів, год.

Кінетичні параметри процесу нітрифікації  $q_M$  і  $q_C$  визначено за рівняннями:

$$q_M = \frac{m_{\max} M \cdot C}{1 + C_{H^+} (K_1 + K_2) C_{H^+} (K_s + S) \exp[(T_{\text{opt}} - T_0)^2/d](1 + C_{\text{kat1}}/K_{\text{kat1}} + K_{\text{kat2}}/C_{\text{kat}})} - K_d M \quad (17)$$

$$q_C = - \frac{1}{Y_c} \frac{m_{\max} M \cdot C}{1 + C_{H^+} (K_1 + K_2) C_{H^+} (K_s + S) \exp[(T_{\text{opt}} - T_0)^2/d](1 + C_{\text{kat1}}/K_{\text{kat1}} + K_{\text{kat2}}/C_{\text{kat}})} \quad (18)$$

де  $m_{\max}$  – максимальна питома швидкість росту субстрату,  $\text{год}^{-1}$ ;  $K_d$  – константа швидкості відмирання субстрату,  $\text{год}^{-1}$ ;  $K_s$  – константа напівнасичення, що показує вплив розчиненого кисню на процес нітрифікації,  $\text{г/м}^3$ ;  $Y_c$  – коефіцієнт, який пов'язує субстрат і кількість поживних речовин, які пішли на його приріст;  $K_1, K_2$  – константи інгібування іонами Гідрогену;  $K_1$  описує інгібування в кислій області ( $H^+ > K_1$ );  $K_2$  описує інгібування в лужній області ( $K_2 > H^+$ );  $H^+$  – концентрація іонів Гідрогену;  $T_{\text{opt}}$  – оптимальна температура біохімічної переробки,  $K$ ;  $T_0$  – температура у реакторі,  $K$ ;  $d$  – температурний діапазон,  $K$ ;  $K_{\text{kat1}}, K_{\text{kat2}}$  – константи інгібування – активації у відповідних областях;  $pK_1$  і  $pK_2$  – константи дисоціації.

Одержано наступні значення параметрів біохімічної переробки відходів:  $m_{\max} = 0,6$ ;  $K_s = 12$ ;  $pK_1 = 6$ ;  $K_1 = -\lg(pK_1)$ ;  $pK_2 = 10$ ;  $K_2 = -\lg(pK_2)$ ;  $K_{\text{kat1}} = 4$ ;  $K_{\text{kat2}} = 40$ ;  $T_{\text{opt}} = 25^\circ\text{C}$ ;  $d = 12-25^\circ\text{C}$ ;  $K_d = 0,02$ ;  $Y_c = 1$ . Рівняння (14)–(15) вирішуються спільно з рівняннями кінетики біохімічного перетворення (17)–(18) методом Рунге-Кутта. На рис. 18 представлені розрахункові дані кінетики процесу біохімічної переробки відходів виробництва карбаміду від Нітрогену амонійного в залежності від питомої витрати повітря.

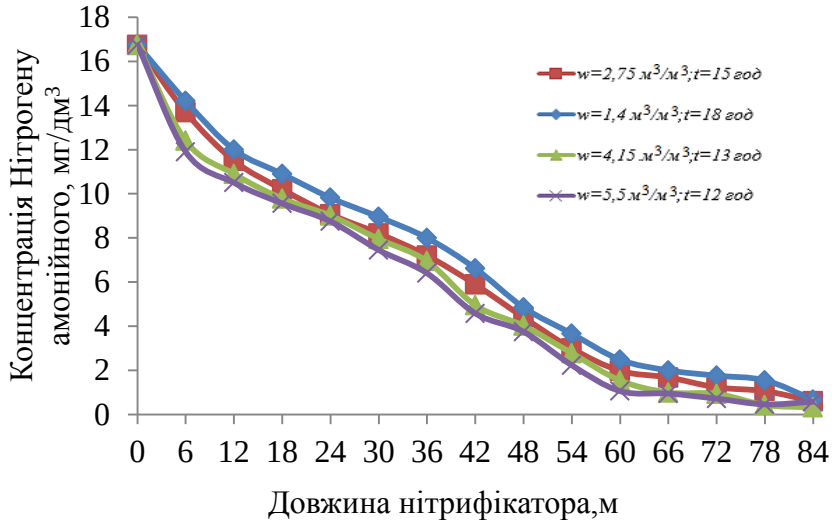


Рисунок 18 – Динаміка зміни концентрації Нітрогену амонійного у рідких відходах виробництва карбаміду по довжині нітрифікатора

Розрахунки по моделі показують, що допустимий вміст Нітрогену амонійного у рідких відходах досягається при питомій витраті повітря  $1,4 \text{ м}^3/\text{м}^3$  за 18 год;  $2,75$  за 15 год;  $4,15 \text{ м}^3/\text{м}^3$  за 13 год і  $5,5 \text{ м}^3/\text{м}^3$  за 12 год, що співпадає з експериментальними даними. Для проведення досліджень коагуляційного вилучення зважених речовин з рідких відходів виробництва карбаміду використано наступні

реагенти  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ . Початковий вміст зважених речовин складав  $110 \text{ мг}/\text{дм}^3$ . Встановлено, що найефективнішим регентом для даного типу стоків є  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$  оптимальною дозою  $60 \text{ мг}/\text{дм}^3$  та часом обробки 30 хв. Для підвищення ступеню біохімічної переробки відходів карбаміду застосовано метод вакуумування. Порівняно швидкість осідання частинок активного мулу в залежності від тривалості процесу вакуумування при тиску 49 кПа. Вакуумування надлишкового АМ сприяє підвищенню швидкості його осідання і через 120 хв спостерігається максимальна висота освітленого шару (24 см) в порівнянні з контрольною пробою (18 см), тобто ступінь зневоднення підвищується на 33%. Встановлено, що попередня обробка рідких відходів виробництва карбаміду під вакуумом 60 кПа призводить до підвищення ефективності біохімічної переробки. Зокрема, через 8 год біохімічного процесу ступінь вилучення Нітрогену амонійного збільшується на  $1,75 \text{ мг}/\text{дм}^3$  (з 2 до  $0,25 \text{ мг}/\text{дм}^3$ ), тобто до гранично допустимого скиду у міську каналізацію.

У виробництві амоній сульфату  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  утворюються рідкі N-вмісні відходи, які представляють собою стічні води, основними забруднюючими агентами яких є смолисті речовини (СР) та феноли. Для вилучення СР застосовано методи реагентної флотації та адсорбції. Необхідний ступінь вилучення СР (менше  $25 \text{ мг}/\text{дм}^3$ ) при вихідному вмісті  $265 \text{ мг}/\text{дм}^3$  досягається при використанні  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  та  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$  за оптимальної концентрації відповідно 50, 30 та  $30 \text{ мг}/\text{дм}^3$  при тривалості процесу 30 хв. Виявлено закономірності застосування коагулянту  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$  в поєднанні з флокулянтами різних типів для підвищення ступеню вилучення смолистих речовин до нормативних значень. Визначено, що найвищою ефективністю володіє алюміній гідроксохлорид з додаванням аніонного флокулянту А 3330, вміст СР знижується до показника  $25 \text{ мг}/\text{дм}^3$ . В подальшому досліджено можливість часткового заміщення  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$  реагентом  $\text{FeSO}_4$ , без збільшення

загальної дози коагулянту. Встановлено, що найбільшою ефективністю видалення СР з рідких відходів володіє комбінація  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$  та  $\text{FeSO}_4$  витратою кожного реагенту  $10 \text{ мг/дм}^3$  з додаванням аніонного флокулянту дозою  $4 \text{ мг/дм}^3$ , при таких технологічних параметрах їх вміст після 30 хв флоатації знижується до  $7,5 \text{ мг/дм}^3$ . Визначено закономірності вилучення СР натрієвим і кальцієвим бентонітами, активованим вугіллям та торфом. Найбільш ефективним адсорбентом виявився натрієвий бентоніт. Залежність концентрації смолистих речовин від дози та часу при використанні натрієвого бентоніту надано на рис. 19.

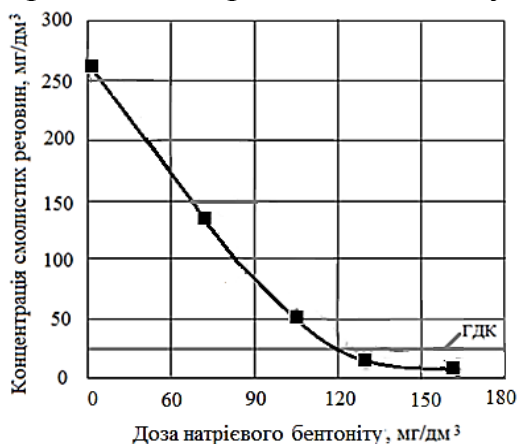


Рисунок 19 – Залежність концентрації смолистих речовин від дози натрієвого бентоніту при часі контактування 20 хв

Натрієвий бентоніт проявляє високу ефективність вилучення СР, при цьому доза адсорбенту  $130 \text{ мг/дм}^3$  є оптимальною. За даних умов вміст СР знижується до  $15 \text{ мг/дм}^3$ . Враховуючи економічну доцільність, для обробки рідких відходів з підвищеним вмістом СР –  $775 \text{ мг/дм}^3$ , поряд з бентонітом застосовано цеоліт і ПА на основі СЛ та КВ дозою  $1,5 \text{ г/дм}^3$ . Встановлено, що через 40 хв процесу адсорбції вміст СР при використанні бентонітової глини знижено до  $17 \text{ мг/дм}^3$ . У випадку застосування цеоліту, концентрація СР становила  $18 \text{ мг/дм}^3$ ; ПА на основі СЛ та ПА на основі КВ –  $15 \text{ мг/дм}^3$  та  $18 \text{ мг/дм}^3$  відповідно.

Виявлено, що дана доза є прийнятною, адже забезпечується доведення вмісту СР до нормативних вимог (менше  $25 \text{ мг/дм}^3$ ). Тому, для глибокого видалення СР з рідких відходів  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , рекомендовано застосовувати ПА на основі СЛ дозою  $1,5 \text{ г/дм}^3$  при часі контактування 40 хв. Розглянуто можливість використання осадів після адсорбційної переробки відходів  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  бентонітом та ПА на основі СЛ у якості добавки до бітумомінеральних композицій, що застосовуються для виготовлення дорожніх покриттів. У табл. 4 представлено фізико-механічні властивості бітумомінеральних композицій на основі осадів після адсорбційної переробки відходів виробництва амоній сульфату та фосфогіпсу.

Таблиця 4 – Фізико-механічні властивості бітумомінеральних композицій на основі осадів після адсорбційної переробки відходів виробництва амоній сульфату та фосфогіпсу

| Композиція | Вміст, % об. |       |            |        | Вологонасичення, % | Набування, % | Межа міцності при стисненні, МПа |      |      |
|------------|--------------|-------|------------|--------|--------------------|--------------|----------------------------------|------|------|
|            | Щебню        | Піску | Фосфогіпсу | Осадів |                    |              | 0°C                              | 20°C | 50°C |
| 1          | 49           | 30    | 10         | 3      | 2,47               | 0,91         | 8,42                             | 5,06 | 2,15 |
| 2          | 40           | 30    | 15         | 7      | 3,02               | 0,85         | 8,55                             | 5,24 | 2,12 |
| 3          | 50           | 10    | 20         | 12     | 3,29               | 0,80         | 8,62                             | 5,29 | 2,18 |
| 4          | 45           | 6     | 25         | 16     | 3,45               | 0,78         | 7,28                             | 3,96 | 1,84 |
| 5          | 15           | 27    | 30         | 20     | 3,59               | 0,74         | 6,49                             | 3,82 | 1,72 |

Встановлено, що бітумомінеральні композиції з вмістом фосфогіпсу 10–20%, осадів після адсорбційної переробки відходів виробництва амоній сульфату 3–12%, мають найвищі показники меж міцності при стисненні, при цьому коефіцієнт вологонасичення коливається в межах 2,27–3,29%. Виявлено високу зносостійкість модифікованих бітумомінеральних композицій. Мінімальному показнику

зносостійкості ( $0,32 \text{ г/см}^2$ ) відповідає композиція № 3, де вміст щебню становить 50%, піску – 10%, фосфогіпсу – 20% і осадів – 12%. Даний склад запропоновано до промислового застосування. При подальшому збільшенні кількості фосфогіпсу та осадів в композиціях показники міцності знижуються.

Руйнування фенолів, що містяться у рідких N-вмісних відходах виробництва амоній сульфату мікроорганізмами активного мулу, відбувається по наступному ланцюжку: фенол  $\rightarrow$  цисмуконова кислота  $\rightarrow$  лактон  $\rightarrow$   $\beta$ -кетoadіапінова кислота  $\rightarrow$  бурштинова кислота  $\rightarrow$  оцтова кислота  $\rightarrow$  вуглекислий газ і вода. При експериментальному випробуванні впливу добавки карбаміду дозою  $0,4 \text{ г/дм}^3$  на біоокислення фенолів концентрацією  $335 \text{ мг/дм}^3$  виявлено, що на другу добу вміст фенолів у модельній пробі з карбамідом знизився до  $1,4 \text{ мг/дм}^3$  і в порівнянні з контрольною пробою цей показник покращено на  $0,8 \text{ мг/дм}^3$ .

У табл. 5 представлено результати впливу дози карбаміду на біоокислення фенолів у рідких N-вмісних відходах виробництва амоній сульфату з початковою концентрацією  $537 \text{ мг/дм}^3$ .

Таблиця 5 – Вплив дози карбаміду на біоокислення фенолів у рідких N-вмісних відходах виробництва амоній сульфату з початковою концентрацією  $537 \text{ мг/дм}^3$

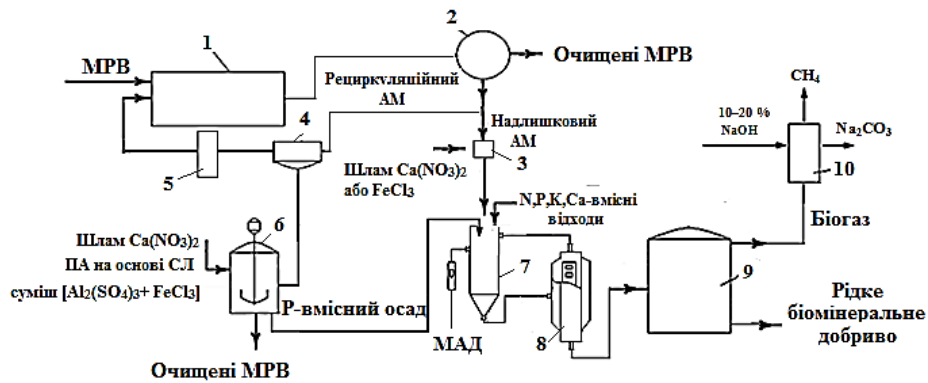
| Доза карбаміду,<br>$\text{г/дм}^3$ | Концентрація фенолів, $\text{мг/дм}^3$ |      |      |      |      |
|------------------------------------|----------------------------------------|------|------|------|------|
|                                    | через проміжок часу, год               |      |      |      |      |
|                                    | 0                                      | 24   | 48   | 72   | 96   |
| Проба порівняння                   | 537                                    | 7,43 | 3,75 | 1,86 | 1,19 |
| 0,1                                | 537                                    | 7,59 | 1,98 | 1,77 | 1,14 |
| 0,5                                | 537                                    | 2,80 | 0,98 | 0,55 | 0,47 |
| 1,0                                | 537                                    | 2,70 | 0,72 | 0,52 | 0,44 |

Встановлено, що зменшення концентрації фенолів з  $537 \text{ мг/дм}^3$  до  $1,98$  і  $0,72 \text{ мг/дм}^3$  відбулося протягом перших двох діб на відміну від проби порівняння –  $3,75 \text{ мг/дм}^3$ . По закінченню першої доби, вміст фенолів з дозою карбаміду  $0,5$  і  $1 \text{ г/дм}^3$  менше в  $1,9$  і  $3,5$  рази, ніж у

пробі контролю. По закінченню 48 год концентрація фенолів падає до значень менше  $1 \text{ мг/дм}^3$ , тобто ГДК, тоді як у контролі і пробі з вмістом карбаміду  $0,1 \text{ г/дм}^3$  наближається до  $1 \text{ мг/дм}^3$  на 4-ту добу. Враховуючи, що відмінності в швидкості окислення при концентраціях карбаміду  $0,5$  і  $1 \text{ г/дм}^3$  не значні, рекомендовано дозу сечовини  $0,5 \text{ г/дм}^3$  для застосування в промислових масштабах. Встановлено оптимальну питому витрату повітря для біохімічної переробки рідких відходів  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в залежності від початкового вмісту фенолів. Наразі на коксохімічних підприємствах питома витрата повітря в аеротенках становить  $7,14 \text{ м}^3/\text{м}^3$ , яка є завеликою, виходячи з якості вихідних стоків. Показником, що свідчить про оптимальну питому витрату повітря є залишковий вміст фенолів. Встановлено, що при тривалості біохімічного процесу 48 год, добавці карбаміду у кількості  $0,5 \text{ г/дм}^3$ , вихідному вмісті фенолів  $537 \text{ мг/дм}^3$ , оптимальною є питома витрата повітря  $5,84 \text{ мг/дм}^3$ ,  $428 \text{ мг/дм}^3$  –  $3,80 \text{ м}^3/\text{м}^3$ . За цих технологічних умов, концентрація фенолів у очищених рідких відходах досягає ГДК. Виходячи з цього, на очисних спорудах виробництва амоній сульфату знижено витрату повітря в аеротенки на 18–47% в залежності від початкового вмісту фенолів.

У п'ятому розділі наведено результати практичного впровадження виконаних в дисертації теоретичних і експериментальних досліджень, запропоновано енергозберігаючі реактори біохімічної переробки відходів. Розроблено технологічну схему переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням рідких біомінеральних добрив (рис. 20). Особливістю технології є одержання разом із біомінеральними добривами кальцинованої соди – одного з найважливіших продуктів неорганічного синтезу, що використовується в різних галузях промисловості.

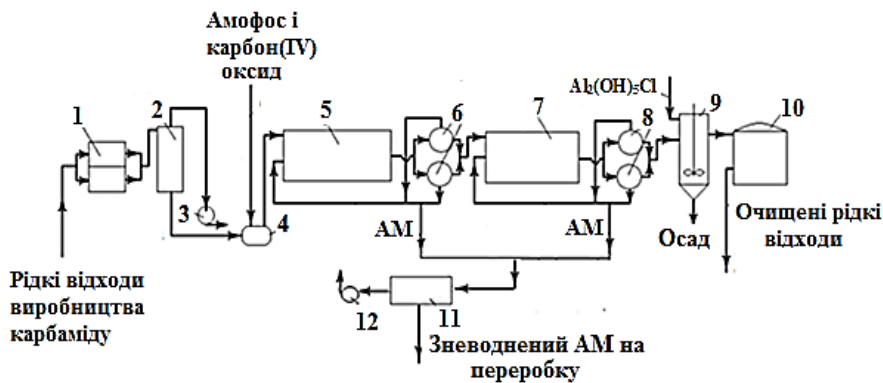




1 – аеротенк; 2 – вторинний відстійник; 3 – ущільнювач; 4 – аноксидний дефосфатизатор; 5 – магнітний активатор; 6 – реактор з мішалкою; 7 – завантажувальний бункер; 8 – центробіжний диспергатор; 9 – біохімічний реактор одержання біомінеральних добрив; 10 – ємність для відділення метану від вуглекислого газу

Рисунок 20 – Технологічна схема переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням рідких біомінеральних добрив

Технологію рекомендовано до впровадження на міських спорудах переробки відходів та фермерських господарствах. Її промислова реалізація дасть можливість скоротити тривалість роботи установок одержання біомінеральних добрив біохімічним методом і широко застосовувати їх в Україні. Створено технологічну схему переробки N-вмісних рідких відходів виробництва карбаміду (рис. 21).

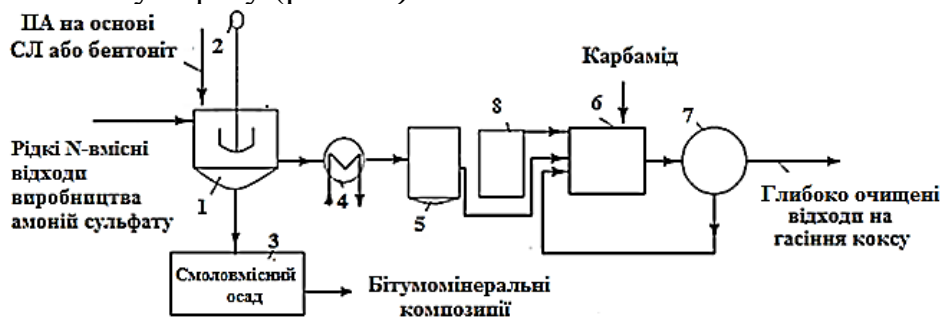


1 – приймальна камера;  
2,11 – вакууматори;  
3,12 – вакуумні насоси;  
4 – контактний усереднювач;  
5 – нітрифікатор;  
6,8 – відстійники;  
7 – денітрифікатор;  
9 – відстійник з мішалкою;  
10 – резервуар знешкоджених відходів

Рисунок 21 – Технологічна схема переробки N-вмісних рідких відходів виробництва карбаміду

Технологія включає стадії вакуумування, нітри-денітрифікації, коагуляції, що дозволяє довести вміст сполук Нітрогену ( $< 0,7 \text{ мг/дм}^3$ ) та зважених речовин ( $< 8,3 \text{ мг/дм}^3$ ) до ГДК. Технологія пройшла позитивне випробування на хімічному підприємстві ПАТ «ДНІПРОАЗОТ» (м. Кам'янське).

Розроблено технологічну схему переробки N-вмісних рідких відходів виробництва амоній сульфату (рис. 22).



1 – смолівідстійник; 2 – електродвигун з мішалкою; 3 – збірник смоли; 4 – холодильник; 5 – преаератор; 6 – аеротенк; 7 – вторинний відстійник; 8 – розплідники активного мулу

Рисунок 22 – Технологічна схема переробки N-вмісних рідких відходів виробництва амоній сульфату

В розробленій технології досягається ступінь вилучення СР та фенолів з рідких N-вмісних відходів  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  до світових стандартів за рахунок використання ефективних адсорбентів та карбаміду як добавки, що прискорює біоокислення  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  в аеротенку. У випадку виробничої необхідності в удосконаленні методу реагентної флотації для ефективного вилучення СР рекомендовано використовувати комбінацію реагентів алюміній гідроксохлориду та ферум(II) сульфату в поєднанні з аніонним флокулянт. У табл. 6 надано зведені експериментальні дані по розробці технології вилучення СР з рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату.

Таблиця 6 – Зведені експериментальні дані по розробці технології вилучення СР з рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату

| Початковий вміст СР, мг/дм <sup>3</sup> | Реагент, адсорбент      | Доза, г/дм <sup>3</sup> | Тривалість контактування, хв | Залишковий вміст СР, мг/дм <sup>3</sup> |
|-----------------------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------------------------|
| 265                                     | Алюміній гідроксохлорид | 0,07                    | 20                           | 10                                      |
| 265                                     | Натрієвий бентоніт      | 0,13                    | 20                           | 15                                      |
| 394                                     | Алюміній гідроксохлорид | 0,01                    | 30                           | 7,5                                     |
|                                         | Ферум(II) сульфат       | 0,01                    |                              |                                         |
|                                         | Аніонний флокулянт      | 0,004                   |                              |                                         |
| 775                                     | ПА на основі СЛ         | 1,5                     | 40                           | 15                                      |

Технологія позитивно випробувана на ПАТ «ЄВРАЗ Дніпровський КХЗ» (м. Кам'янське). Запропоновано 4 варіанти технологічних рішень по ефективному вилученню СР з рідких N-вмісних відходів  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в інтервалі їх початкової концентрації 265–775 мг/дм<sup>3</sup>. Застосування методу адсорбції чи комбінованої реагентної флотації дозволило довести вміст СР до ГДК (менше 25 мг/дм<sup>3</sup>).

**Шостий розділ** дисертаційного дослідження присвячений виробничо-польовим випробуванням одержаних біомінеральних добрив в умовах Єрастівської дослідної станції ДУ Інститут зернових культур НААН України. Біомінеральні добрива застосовано шляхом внесення під передпосівну культивуацію перед сівбою ячменю ярого Сталкер та гороху Царевич, з послідуною заробкою їх у посівний шар ґрунту. Використання в технології вирощування ячменю ярого Сталкер та гороху Царевич біомінеральних добрив усіх марок позитивно впливало на формування елементів структури врожайності. Найбільший вплив на рослини гороху Царевич та ячменю ярого Сталкер здійснювали біомінеральні добрива марок А та Б, що відображалось на всіх біометричних показниках культур. Добрива марок В та Г мали менш виражений вплив на розвиток рослин порівняно з контролем, проте й він був помітним. Вищу врожайність зерна ячменю ярого Сталкер у досліді одержано при використанні біомінеральних добрив марки Б – 2,91 т/га, а гороху Царевич – марки А – 2,60 т/га. Прибавка урожайності зерна, порівняно з контролем склала відповідно – 0,41 і 0,29 т/га (табл. 7).

Таблиця 7 – Урожайність зерен ячменю та гороху в залежності від марок добрив

| Варіант внесення біомінеральних добрив | Урожайність зерна, т/га    |                      |
|----------------------------------------|----------------------------|----------------------|
|                                        | Ячмінь ярий (сорт Сталкер) | Горох (сорт Царевич) |
| <u>Контроль:</u> без внесення добрив   | 2,50                       | 2,31                 |
| Біомінеральне добриво: марка А         | 2,87                       | 2,60                 |
| марка Б                                | 2,91                       | 2,57                 |
| марка В                                | 2,76                       | 2,40                 |
| марка Г                                | 2,65                       | 2,36                 |



На підставі проведених випробувань біомінеральні добрива марок А, Б, В та Г рекомендовано для вирощування ранніх зернових та зерновобобових культур.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі на основі встановлених закономірностей та розвинених уявлень про механізми процесів, вирішено загальнодержавну наукову проблему створення науково-технологічних засад комплексної переробки природних та техногенних N,P,K,Ca-вмісних відходів промислового регіону з одержанням біомінеральних добрив, обґрунтування хімічних технологій енерго- і ресурсоощадного спрямування, кінетичних і математичних моделей процесів та реакторів, що забезпечують зниження навантаження на навколишнє середовище і зменшення викидів «парникових» газів –  $\text{CH}_4$  та  $\text{CO}_2$ .

1. Зроблено системний аналіз якості і кількості рідких та твердих N,P,K,Ca-вмісних відходів природного і техногенного походження, що утворюються на території Дніпровського регіону, який є одним із найбільш економічно розвинених в Україні.

2. Одержано фосфоровмісні компоненти біомінеральних добрив шляхом вилучення фосфатів з водної фази міських рідких відходів після аноксидної дефосфатизації активного мулу із використанням суміші  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$ , шламу виробництва кальцієвої селітри, природного адсорбенту та основі соняшникового лушпиння. Експериментально визначено питому поверхню природного адсорбенту на основі соняшникового лушпиння, що складає  $75,45 \text{ м}^2/\text{г}$ . Як фосфоровмісну сировину для одержання біомінерального добрива марки А рекомендовано використовувати осад після вилучення фосфатів з міських рідких відходів шламом виробництва  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ; марки Б – фосфатовмісний осад після обробки міських рідких відходів природним адсорбентом на основі соняшникового лушпиння; В та Г – продукт переробки стоків сумішшю  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$ .

3. Встановлено, що добавка шламу виробництва  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  позитивно впливає на процес ущільнення активного мулу (як компоненту біомінеральних добрив), а саме: при дозі шламу  $0,5\text{--}2 \text{ г}/\text{дм}^3$  вологість активного мулу зменшується до показника  $96,3\text{--}94,5\%$  відповідно в порівнянні з відстоюванням без добавки шламу –  $97,2\%$ . Найбільш ефективним коагулянт для ущільнення активного мулу є  $\text{FeCl}_3$  дозою  $60 \text{ мг}/\text{дм}^3$  при часі контактування  $30 \text{ хв}$ , вологість знижується з  $97,2\%$  до  $95,2\%$ .

4. Доведено, що зі збільшенням інтенсивності гідродинамічного диспергування N,P,K,Ca-вмісних відходів з  $16,6 \text{ с}^{-1}$  ( $\text{Re}=1,53 \cdot 10^4$ ) до  $50 \text{ с}^{-1}$  ( $\text{Re}=4,6 \cdot 10^4$ ) кратністю обробки  $30$ , зменшується розмір часток сировини з  $50,7 \text{ мкм}$  до  $16,04 \text{ мкм}$ ; при підвищенні кратності гідродинамічної обробки відходів до  $54$  на частоті обертання ротора центробіжного апарату  $50 \text{ с}^{-1}$ , досягнуто розміру часток сировини  $\approx 12 \text{ мкм}$ . Експериментально доведено, що комбінування методів попередньої гідродинамічної обробки відходів (при  $\text{Re}=4,6 \cdot 10^4$ ) та мікробіологічної активації (при співвідношенні мікробіологічно активна добавка:сировина –  $1:30$ ) дозволяє скоротити час перебування продуктів переробки у біохімічному реакторі у  $3,3\text{--}5,1$  рази. Виявлено вплив режимних параметрів роботи центробіжного диспергатора при попередній обробці відходів з додаванням мікробіологічно активної добавки на якість біомінерального добрива та вихід біогазу.

5. Встановлено оптимальний час перебування відходів у біохімічному реакторі ( $6\text{--}12 \text{ діб}$ ) в залежності від вихідної сировини. Розвинені уявлення про механізм біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів у складній гетерогенній системі «субстрат-рідина-газова суміш-біомінеральне добриво»; визначено коефіцієнти

масовіддачі для фази «твердий субстрат-рідина» ( $199,28 \cdot 10^{-6}$  м/с) та «газова суміш-біомінеральне добриво» ( $142,72 \cdot 10^{-5}$  м/с).

6. Досліджено якість біогазу в залежності від початкової сировини. Встановлено залежності виходу карбон(IV) оксиду та кальцинованої соди від тривалості процесу біохімічної переробки відходів. Виявлено, що найвищий ступінь поглинання  $\text{CO}_2$  98,53–98,71% при одержанні кальцинованої соди досягається за концентрації  $\text{NaOH}$  10–20%. Відхилення від цього інтервалу концентрацій призводить до зниження ефективності вилучення карбон(IV) оксиду із біогазу. Доведено можливість застосування кальцинованої соди для переробки Са-вмісних відходів відділення водопідготовки виробництва амоніаку.

7. Одержано кінетичні залежності концентрації Нітрогену амонійного від часу, питомої витрати повітря та температури рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду, визначено уявну енергію активації та час нітрифікації: при питомій витраті повітря  $1,4 \text{ м}^3/\text{м}^3$  – 18 год,  $2,75 \text{ м}^3/\text{м}^3$  – 15 год,  $4,15 \text{ м}^3/\text{м}^3$  – 13 год і  $5,5 \text{ м}^3/\text{м}^3$  – 12 год. Запропоновано математичну модель, яка дозволяє розрахувати реактор біохімічного окислення Нітрогену амонійного і технологічні параметри.

8. Виявлено закономірності зневоднення осадів стічних вод виробництва карбаміду. Під дією вакууму 49 кПа ефективність їх зневоднення підвищується на 33%. Отримано закономірності вилучення Нітрогену амонійного з рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду від тривалості біохімічного процесу у невакуумованій та вакуумованій стічній воді при тиску 40 кПа–60 кПа та питомій витраті повітря  $4,15 \text{ м}^3/\text{м}^3$ . Встановлено, що попереднє вакуумування рідких відходів сприяє підвищенню ефективності біохімічної переробки, зокрема, через 8 год процесу ступінь вилучення Нітрогену амонійного збільшується на  $1,75 \text{ мг}/\text{дм}^3$  (з 2 до  $0,25 \text{ мг}/\text{дм}^3$ ). Доведено можливість застосування алюміній гідроксохлориду концентрацією  $60 \text{ мг}/\text{дм}^3$ , при тривалості коагуляційного процесу 30 хв, для вилучення зважених речовин з рідких N-вмісних відходів виробництва карбаміду, що забезпечує їх видалення на 94,55%.

9. Одержано кінетичні закономірності реагентно-флотаційного та адсорбційного вилучення з рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату смолистих речовин, що дозволяють знизити їх вміст до ГДК ( $<25 \text{ мг}/\text{дм}^3$ ). Доведено можливість використання осадів після адсорбційної переробки відходів виробництва амоній сульфату в поєднанні із фосфогіпсом у якості наповнювачів для бітумомінеральних композицій. Виявлено, що бітумомінеральні композиції з вмістом фосфогіпсу 10–20%, осадів після адсорбційної переробки відходів виробництва амоній сульфату 3–12% мають найвищі показники меж міцності при стисненні, при цьому коефіцієнт вологонасичення коливається в межах 2,27–3,29%. Мінімальному показнику зносостійкості ( $0,32 \text{ г}/\text{см}^2$ ) відповідає композиція, де вміст щебню становить 50%, піску – 10%, фосфогіпсу – 20% і осадів – 12%. Даний склад запропоновано до промислового застосування.

10. Встановлено, що при вихідному вмісті фенолів у рідких N-вмісних відходах виробництва амоній сульфату  $537 \text{ мг}/\text{дм}^3$  оптимальною є питома витрата повітря  $5,84 \text{ мг}/\text{дм}^3$ ,  $428 \text{ мг}/\text{дм}^3$  –  $3,80 \text{ мг}/\text{дм}^3$ . Одержано закономірності між вихідним вмістом фенолів, дозою карбаміду, часом і кінцевою їх концентрацією у рідких N-вмісних відходах виробництва амоній сульфату. При дозі карбаміду  $0,5 \text{ г}/\text{дм}^3$  за 48 год хіміко-біологічної переробки досягнуто ГДК фенолів у рідких відходах (менше  $1 \text{ мг}/\text{дм}^3$ ).

11. Економічний ефект від промислової реалізації технологій переробки N, P, K, Са-вмісних відходів з одержанням біомінеральних добрив марок А, Б, В і Г та кальцинованої соди становить 1,5–7,3 млн. грн/рік в залежності від початкової сировини. Економічна ефективність енергозберігаючих технологій переробки рідких

N-вмісних відходів виробництва карбаміду складає 0,54 млн. грн/рік, амоній сульфату – 0,45 млн.грн/рік. Застосування розроблених технологій на очисних спорудах хімічного комплексу Дніпровського регіону дозволить проводити глибоку переробку рідких відходів одночасно з економією енергетичних затрат на процес очищення на 18–25%.

12. В умовах Ерастівської дослідної станції ДУ ІЗК НААН проведено успішні дослідні випробування одержаних біомінеральних добрив марок А, Б, В та Г для вирощування зернових і зерновобобових культур. Врожайність ячменю ярого сорту Сталкер при внесенні добрив підвищилась на 0,15–0,41 т/га; гороху сорту Церевич – на 0,05–0,29 т/га. На підставі проведених досліджень та випробувань, біомінеральні добрива марок А, Б, В та Г рекомендовано ІЗК НААН України для вирощування ранніх зернових та зерновобобових культур.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Василенко І.А., Чупринов Є.В., **Іванченко А.В.**, Скиба М.І., Воробйова В.І., Галиш В.В. Зелені технології у промисловості: монографія. Дніпро: Акцент ПП, 2019. 366 с. (Здобувачем досліджено процес одержання біомінеральних добрив із використанням МАД; встановлено залежності виходу  $\text{CO}_2$  та  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  від тривалості переробки відходів; одержано кінетичні закономірності утворення  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , процесів вилучення фосфатів, смолистих речовин та фенолів з рідких відходів адсорбентами; визначено фізико-механічні властивості бітумінеральних композицій на основі осади після адсорбційної переробки відходів  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  та  $\text{CaSO}_4$ ).
2. Очеретнюк О.Р., Волошин М.Д., **Іванченко А.В.**, Макаренко Н.П. Енерготехнологія одержання органо-мінеральних добрив із осадів стічних вод, курячого посліду та шламу хімводопідготовки. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. Збірник наукових праць. 2011. № 31. С. 141–148. (Здобувачем створено лабораторну установку процесу одержання органо-мінеральних добрив, виконано узагальнення наукових результатів).
3. **Іванченко А.В.**, Фішбейн О.О., Волошин М.Д. Дослідження технології очистки стічних вод ПАТ «ДніпроАзот». *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки)*. 2012. № 1 (18). С. 195–197. (Здобувачем одержані залежності залишкового вмісту Нітрогену амонійного у рідких відходах виробництва карбаміду від питомої витрати повітря).
4. Власян С.В., Волошин М.Д., Шестозуб А.Б., **Іванченко А.В.** Дослідження можливості застосування шламу кальцієвої селітри для очищення міської стічної води від фосфатів. *Збірник наукових праць Національного гірничого університету*. 2012. № 39. С. 174–179. (Здобувачем зроблено хімічний аналіз шламу виробництва кальцієвої селітри, одержано залежність концентрації фосфатів у рідких відходах від дози шламу).
5. **Іванченко А.В.**, Дупенко О.О., Криворот М.А., Волошин М.Д. Дослідження технології біохімічної очистки стічних вод ПАТ ЄВРАЗ «Дніпродзержинський КХЗ». *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки)*. 2014. № 1 (18). С. 195–197. (Здобувачем зроблено аналіз очисних споруд переробки рідких відходів виробництва амоній сульфату).
6. **Іванченко А.В.** Утилізація рідких відходів виробництва аміаку. *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки)*. 2014. № 2 (18). С. 188–192.
7. **Іванченко А.В.** Шляхи утилізації осадів стічних вод виробництва карбаміду. *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки)*. 2015. № 1 (26). С. 273–276.
8. **Іванченко А.В.**, Єлатонцев Д.О., Волошин М.Д., Дупенко О.О. Дослідження технології вилучення смолистих речовин зі стічних вод коксохімічних підприємств методом реагентної флотації. *Праці Одеського політехнічного університету*. 2015. №1(45). С. 158–163. **РИНЦ, Ulrich's periodicals directory, Index Copernicus** (Здобувачем одержано експериментальні залежності процесу вилучення смолистих речовин з рідких відходів виробництва амоній сульфату методом реагентної флотації).
9. **Іванченко А.В.**, Дупенко О.А., Жарова О.В., Пиданова С.С. Усовершенствование технологии биологической очистки сточных вод коксохимического предприятия с использованием химических добавок. *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки)*. 2015. № 2 (27). С. 178–182. (Здобувачем досліджено вплив добавки карбаміду на залишковий вміст фенолів у рідких відходах коксохімічного підприємства при біохімічному вилученні у аеротенках).
10. **Іванченко А.В.**, Дупенко О.А., Волошин Н.Д. Воздействие карбамида на биологическое удаление фенолов из сточных вод коксохимического предприятия. *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*. 2015. № 1 (16). С. 50–58. (Здобувачем встановлено вплив добавки карбаміду на залишковий вміст амоніаку у рідких відходах виробництва амоній сульфату).
11. Белянська О.Р., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. Технологія одержання комплексного добрива на основі диспергованого активного мулу. *Східноєвропейський журнал передових технологій*. 2015. № 3/6 (75) 2015. С. 43–47. **Scopus** (Здобувачем розроблено технологічну схему одержання біомінеральних добрив з відходів).
12. **Іванченко А.В.**, Белянська О.Р. Інтенсифікація технології одержання біогazu та комплексних добрив з осадів міських стічних вод. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. Збірник наукових праць. 2015. № 30 (1139). С. 39–45. **Ulrich's periodicals directory** (Здобувачем

одержано експериментальну криву виходу біогазу з попередньо диспергованих відходів, зроблено хімічний аналіз одержаних добрив).

13. Іванченко А.В., Єлатонцев Д.О. Дослідження технології вилучення зважених речовин з міських та промислових стічних вод методом коагуляції. *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки)*. 2016. № 1(28). С. 169–173. (Здобувачем встановлено закономірності процесу коагуляційного вилучення зважених речовин з рідких відходів).

14. Ivanchenko A.V. Investigation of technologies for producing organic-mineral fertilizers and biogas from waste products. *Pratsi Odes'kyi Politechnichniy Universytet*. 2015. № 3(47). P. 126–132. **Ulrich's periodicals directory, Index Copernicus**

15. Klymenko I.V., Yelatontsev D.A., Ivanchenko A.V., Dypenko O.A., Voloshin N.D. Developing of effective technology of the phenolic wastewater. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*. 2016. Vol. 3, No 10 (81). P. 29–34. **Scopus** (Здобувачем зроблено аналіз літературних даних та узагальнено наукові результати).

16. Ivanchenko A.V., Yelatontsev D.O. Determination of the adsorbent specific surface area at tar removing from industrial waste water of ammonium sulphate production. *Pratsi Odes'kyi Politechnichniy Universytet*. 2016. №3 (50). P. 62–68. **Ulrich's periodicals directory, Index Copernicus** (Здобувачем одержано ізотерми адсорбції смолистих речовин на поверхні адсорбентів).

17. Клименко І.В., Іванченко А.В., Волошин М.Д. Нове конструкційне рішення проблеми удосконалення апаратів біологічного очищення стічних вод *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*. 2016. № 1(8). С. 66–72. (Здобувачем запропоновано можливі варіанти реконструкції очисних споруд переробки міських рідких відходів).

18. Єлатонцев Д.О., Іванченко А.В., Крюковська О.А. Дослідження та математичний опис впливу температури на кінетику вилучення фосфатів і зважених речовин зі стічних вод. *Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського*. 2016. № 2/(97). С. 70–75. **Ulrich's Web Global Serials Directory, Index Copernicus** (Здобувачем визначено значення енергій активації процесу вилучення фосфатів з міських рідких відходів сумішшю  $[Al_2(SO_4)_3 + FeCl_3]$  та  $Al_2(OH)_5Cl$ ).

19. Іванченко А.В., Волошин М.Д. Дослідження та розробка ресурсозберігаючої технології одержання біомінерального добрива з відходів очисних споруд з добавкою опалого листя. *Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету (технічні науки)*. 2016. № 2(28). С. 131–136. (Здобувачем встановлено залежність виходу біогазу від тривалості процесу біохімічної переробки відходів, розроблено технологічну схему ресурсозберігаючої технології одержання біомінерального добрива).

20. Іванченко А.В. Інтенсифікація технології одержання біомінерального добрива з відходів. *Збірник наукових праць Дніпровського державного технічного університету (технічні науки)*. 2017. № 1(30). С. 169–173.

21. Іванченко А.В., Пінчук Д.В., Єлатонцев Д.О. Застосування природних адсорбентів в технологіях переробки рідких відходів. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. 2017. № 6. С. 15–20. **Index Copernicus** (Здобувачем встановлено закономірності процесу вилучення смолистих речовин з рідких відходів із використанням адсорбентів із природної сировини).

22. Єлатонцев Д.О., Іванченко А.В., Зінченко І.В. Дослідження технології переробки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату методом реагентної флотації. *Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті*. 2018. № 1(22) С. 37–48. **Ulrich's Periodicals Directory, Index Copernicus** (Здобувачем проведено дослідження реагентно-флотаційного вилучення смолистих речовин з рідких відходів амоній сульфату).

23. Іванченко А.В., Гром А.А., Судакова Д.О. Використання молочної сироватки в технології одержання біомінеральних добрив з відходів. *Збірник наукових праць Дніпровського державного технічного університету (технічні науки)*. 2018. № 1(32). С. 119–127. **Academic Resource Index (Researchbib)** (Здобувачем встановлено вплив МАД на швидкість біохімічної переробки відходів, проведено виробничі випробування добрив для вирощування зернових та зерновобобових культур).

24. Іванченко А.В., Назаренко О.В., Єлатонцев Д.О., Гарнага Є.В. Дослідження технології адсорбційної переробки рідких фосфоровмісних відходів. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського (технічні науки)*. 2018. Том 29 (68), Ч. 2, № 5. С. 151–155. (Здобувачем виявлено вплив добавки адсорбентів дозою  $2 \text{ г/дм}^3$  на залишковий вміст фосфатів у рідких відходах).

25. Єлатонцев Д.О., Супрунчук В.І., Іванченко А.В. Кінетика адсорбції смолистих речовин бентонітовою глиною при очищенні стічних вод коксохімічного виробництва. *Питання хімії і хімічної технології*. 2018. № 6. С. 113–119. **Scopus** (Здобувачем одержано залежність концентрації смолистих речовин від дози природної бентонітової глини при тривалості контактування 20 хв та побудовано ізотерму адсорбції смолистих речовин на природному сорбенті).

26. Іванченко А.В., Судакова Д.О., Гром А.А., Крюковська О.А. Дослідження процесу одержання біогазу з рослинної сировини та його вплив на організм людини. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського (технічні науки)*. 2019. Том 30 (69), Ч. 2, № 1. С. 36–40. **Index Copernicus** (Здобувачем встановлено вплив МАД на швидкість біохімічної переробки рослинних відходів, вихід карбон(IV) оксиду та метану).

27. Іванченко А.В., Хавікова К.Є. Комплексне очищення промислових фенольних стічних вод з використанням адсорбентів з природної сировини. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. 2019. №2. С. 27–34. **Index Copernicus, РИНЦ** (Здобувачем досліджено вплив добавки адсорбентів у кількості  $2 \text{ г/дм}^3$  на залишковий вміст амоніаку, фенолів та роданидів у рідких відходах виробництва амоній сульфату).

28. Іванченко А.В. Дослідження процесу одержання кальцінованої соди з відходів. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського (технічні науки)*. 2019. Т. 30 (69) Ч. 2 № 4. С. 55–60. **Index Copernicus**

29. **Иванченко А.В.**, Волошин Н.Д., Гуляев В.М. Разработка эффективных методов улучшения качества биологической очистки сточных вод химических предприятий г. Днепропетровска. *Экология ЦЧО РФ*. 2013. № 1–2 (30–31). С. 66–71. **Закордонне видання** (Здобувачем представлено ефективні методи покращення процесів біохімічної переробки рідких відходів виробництва карбаміду та амоній сульфату).
30. **Иванченко А.В.**, Хавікова К.Є. Дослідження процесу вилучення фенолів та смолистих речовин з промислових рідких відходів коксохімічного підприємства методом адсорбції. *Екологічна безпека. Науковий журнал*. 2018. № 2/(26). С. 32–38. **Ulrich's Web Global Serials Directory, Index Copernicus** (Здобувачем створено лабораторну установку адсорбційної переробки рідких відходів, встановлено залежність вилучення смолистих речовин у рідких відходах від дози і тривалості процесу із використанням торфу та цеоліту).
31. Очеретнюк О.Р., Волошин М.Д., **Иванченко А.В.**, Чіркова Г.П. Визначення умов зневоднення надлишкового активного мулу при використанні диспергатора. *Хімічна технологія: наука та виробництво: 2011 рік*: матеріали I Всеукр. наук.-техн. конф., 7–9 лист. 2011 рік. Шостка, 2011. С. 42. (Здобувачем запропоновано оптимальні умови зневоднення осадів стічних вод).
32. **Иванченко А.В.**, Очеретнюк О. Р., Волошин М.Д. Перспективні та екологічно орієнтовані технології очистки стічних вод. *Стратегия качества в промышленности и образовании*: зб. матеріалів доп. учасн. VIII Міжнар. наук.-практ. конф.: Варна, 2012. Т. 2. С. 69–71. (Здобувачем показано альтернативні методи вилучення фосфатів з міських рідких відходів).
33. **Иванченко А.В.**, Богданова Н.М. Дослідження процесу видалення фосфатів з міської стічної води із використанням шламу виробництва кальцієвої селітри. *Хімія та хімічні технології*. зб. матеріалів доп. учасн. IV Міжнар. наук.-практ. конф. Київ: НТУУ «КПІ», 2012. С. 256. (Здобувачем показано можливість застосування шламу виробництва для вилучення фосфатів з міських рідких відходів).
34. **Иванченко А.В.**, Клименко І.В. Перспективні методи вилучення фосфатів з міських стічних вод при підвищеному їх вмісті. *Хімія та хімічні технології*. зб. матеріалів доп. учасн. IV Міжнар. наук.-практ. конф. Київ: НТУУ «КПІ», 2012. С. 230. (Здобувачем показано можливість застосування адсорбенту з природної сировини для вилучення фосфатів з міських рідких відходів).
35. **Иванченко А.В.**, Хабера К.В. Дослідження процесу одержання біогазу з осадів стічних вод. *Хімія та хімічні технології*. зб. матеріалів доп. учасн. IV Міжнар. наук.-практ. конф. Київ: НТУУ «КПІ», 2012. С. 230. (Здобувачем одержано експериментальну криву виходу біогазу з осадів стічних вод).
36. **Иванченко А.В.**, Макарова Т.М., Очеретнюк О.Р. Дослідження процесу анаеробного зброджування осадів стічних вод та опалого листя з одержанням органо-мінерального добрива та біогазу. *Хімія та хімічні технології*. зб. матеріалів доп. учасн. IV Міжнар. наук.-практ. конф. Київ: НТУУ «КПІ», 2012. С. 227. (Здобувачем одержано експериментальну криву виходу біогазу з опалого листя з добавкою відходів очисних споруд).
37. **Иванченко А.В.**, Клименко І.В., Волошин М.Д. Одержання органо-мінерального добрива із осадів стічних вод та верхнього шару лісового ґрунту. *Хімічні проблеми сьогodenня*: матеріали VII Всеукр. наук.-практ. конф., 11–14 берез. 2013 р. Донецьк, 2013. С. 118. (Здобувачем одержано нове органо-мінеральне добриво з відходів).
38. Хабера К.В., **Иванченко А.В.**, Волошин М.Д. Дослідження процесу одержання біогазу з осадів стічних вод. *Хімічні проблеми сьогodenня*: матеріали VII Всеукр. наук.-практ. конф., 11–14 берез. 2013 р. Донецьк, 2013. С. 130. (Здобувачем узагальнено результати експериментальних досліджень).
39. Клименко І.В., Волошин М.Д., **Иванченко А.В.** Спосіб біологічного очищення міських стічних вод. *Актуальні питання сучасної хімії*: матеріали XI Всеукр. наук.-практ. конф., 3–5 черв. 2013 р., Дніпропетровськ. С. 25. (Здобувачем запропоновано новий спосіб вилучення сполук Нітрогену та Фосфору з міських рідких відходів).
40. **Иванченко А.В.**, Волошин М.Д., Клименко І.В., Левченко М.О. Удосконалення технології біологічної очистки міських стічних вод. *Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем*: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-практ. конф. Одеса: Екологія, 2013. Т. 2. С. 98–103. (Здобувачем зроблено аналіз сучасних методів вилучення фосфатів з рідких відходів).
41. Дупенко О.А., Волошин Н.Д., **Иванченко А.В.** Аналіз состояния использования биохимически очищенных сточных вод в оборотном водоснабжении. *Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем*: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-практ. конф. Одеса: Екологія, 2013. Т. 2. С. 91–93. (Здобувачем представлено дані утворення рідких відходів на коксохімічному підприємстві).
42. Хабера К.В., Клименко І.В., **Иванченко А.В.**, Волошин М.Д. Одержання органо-мінерального добрива та біогазу на основі осадів стічних вод. *Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем*: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-практ. конф. Одеса: Екологія, 2013. Т. 2. С. 214–216. (Здобувачем одержано нове органо-мінеральне добриво та проаналізовано його склад).
43. Клименко І.В., Волошин М.Д., **Иванченко А.В.**, Хабера К.В. Дослідження ефективності циклічного процесу біологічної очистки стічних вод. *Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем*: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-практ. конф. Одеса: Екологія, 2013. Т. 1. С. 110–213. (Здобувачем одержано залежність концентрації біогенних елементів від часу подачі повітря та відстоювання рідких відходів).
44. **Иванченко А.В.**, Єлатонцев Д.О. Дослідження технології очистки стічних вод виробництва карбаміду (на прикладі ПАТ «ДніпроАзот», м. Дніпропетровськ). *Хімічні технології*: матеріали Всеукр.

- наук.-практ. конф., 20–21 берез. 2014 р., Дніпропетровськ. С. 21. (Здобувачем встановлено закономірності впливу інтенсивності аерації та тривалості процесу на ступінь переробки рідких відходів).
45. **Іванченко А.В.**, Дупенко О.О., Волошин М.Д. Оптимізація біохімічної установки очистки води на ПАТ ЄВРАЗ «Дніпродзержинський КХЗ». *Проблеми гідрології, гідрохімії, гідроекології*: матеріали VI Всеукр. наук.-практ. конф., 20–22 трав. 2014 р. Дніпропетровськ. С. 92–93. (Здобувачем зроблений аналіз технології очищення стоків коксохімічного виробництва).
46. **Іванченко А.В.**, Єлатонцев Д.О. Інтенсифікація процесу реагентної очистки стічних вод від фосфатів. *Неділя еколога-2015* : зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпродзержинськ. С. 92–93. (Здобувачем виявлено залежність концентрації фосфатів від дози коагулянтів).
47. **Іванченко А.В.**, Белянська О.Р. Розробка енергозберігаючої технології отримання комплексного добрива та біогазу з осадів міських стічних вод. *Неділя еколога-2015* : зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпродзержинськ. С. 102–103. (Здобувачем показані переваги використання методу диспергування в технології одержання комплексних добрив).
48. Клименко І.В., Волошин М.Д., **Іванченко А.В.** Випробування суміщеного аеротенка-відстійника в технології біологічного очищення стічних вод. *Неділя еколога-2015*: зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпродзержинськ. С. 136. (Здобувачем узагальнено наукові результати роботи).
49. Волошин М.Д., **Іванченко А.В.**, Нельга А.В. Регенерація ґрунтів та утилізація осадів на міських очисних спорудах. *Неділя еколога-2015*: зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпродзержинськ. С. 171–172. (Здобувачем показана можливість застосування адсорбційного методу для переробки міських рідких відходів з підвищеним вмістом фосфатів).
50. **Іванченко А.В.** Аналіз якості органо-мінерального добрива на основі осадів міських стічних вод. *Актуальні питання сучасної хімії*: матеріали XIII Всеукр. наук.-практ. конф., 19–21 трав. 2015 р. Дніпропетровськ. 2015. С. 65.
51. **Іванченко А.В.**, Даєва К.М. Дослідження процесу підготовки води для технологічних процесів. *Наукова Україна*: матеріали Всеукр. наук.-практ. конф., 25 трав. 2015 р. Дніпропетровськ. С. 263. (Здобувачем узагальнено наукові результати роботи).
52. Дика Н.Ю., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. Дослідження процесу одержання біогазу з органічних відходів. *Наукова Україна*: матеріали Всеукр. наук.-практ. конф., 25 трав. 2015 р. Дніпропетровськ. С. 262. (Здобувачем показано можливість використання мікробіологічно активної добавки для інтенсифікації процесу біохімічної переробки відходів).
53. **Іванченко А.В.**, Дупенко О.О., Белянська О.Р., Зінченко І.В. Інтенсифікація процесу очищення стічних вод коксохімічного виробництва при використанні диспергованого активного мулу. *Екологія. Людина. Суспільство* : зб. матеріалів доп. учасн. XVIII Міжнар. наук.-практ. конф. Київ: НТУУ «КПІ», 2015. С. 94. (Здобувачем отримано експериментальні результати, що дозволяють підвищити ступінь вилучення роданідів з промислових рідких відходів).
54. **Іванченко А.В.**, Єлатонцев Д.О. Дослідження процесу вилучення зважених речовин зі стічних вод методом коагуляції. *Сучасні проблеми неорганічних речовин та ресурсозбереження*: зб. матеріалів доп. учасн. VII Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпропетровськ. С. 145. (Здобувачем показана можливість застосування методу коагуляції для вилучення зважених речовин з рідких відходів).
55. Клименко І.В., Волошин М.Д., **Іванченко А.В.** Біологічне очищення стічних вод з підвищеною дозою активного мулу. *Сучасні проблеми неорганічних речовин та ресурсозбереження*: зб. матеріалів доп. учасн. VII Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпропетровськ. С. 147. (Здобувачем узагальнено результати експериментальних досліджень).
56. **Іванченко А.В.** Ресурсозберігаючі технології отримання органо-мінеральних добрив з відходів. *Природне агровиробництво в Україні: проблеми становлення, перспективи розвитку*: зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпропетровськ. 2015. С. 249–250.
57. **Іванченко А.В.**, Дупенко О.О., Єлатонцев Д.О. Інтенсифікація процесів очистки стічних вод коксохімічного виробництва. *Водопостачання та водовідведення: проектування, будова, експлуатація, моніторинг*: зб. матеріалів доп. учасн. I Міжнар. наук.-практ. конф. Львів. С. 85–87. (Здобувачем одержано результати, що дозволяють підвищити ступінь вилучення політантів з рідких відходів  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ).
58. Єлатонцев Д.О., **Іванченко А.В.**, Іващенко К.В. Кінетичні закономірності процесу осадження зважених речовин з міських стічних вод із використанням хлоридів Fe та Al. *Science and Scientists*: зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпропетровськ: GlobalNauka, 2015. С. 200–202. (Здобувачем одержано залежність вмісту зважених речовин в залежності від дози коагулянтів і часу обробки).
59. Єлатонцев Д.О., **Іванченко А.В.**, Зінченко І.В. Дослідження впливу крупності бульбашок повітря на величину вилучення смол з фенольних стічних вод при реагентній флоатації. *Наукова Україна*: матеріали II Всеукр. наук.-практ. конф., 23–24 трав. 2016 р. Дніпропетровськ. С. 296–300. (Здобувачем встановлено залежність концентрації смол у рідких відходах від тривалості флоатації при різних діаметрах фільтросної трубки з додаванням коагулянтів  $\text{FeCl}_3$  та  $\text{AlCl}_3$ ).
60. Єлатонцев Д. О., **Іванченко А.В.**, Дупенко. О.О. Застосування бентонітової глини для очистки фенольних вод від кам'яновугільних смол та масел. *Хімія та хімічна технологія*: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-практ. конф. Київ, 2016. С. 193. (Здобувачем зроблено узагальнення результатів очистки фенольних рідких відходів бентонітовою глиною).
61. Дупенко О. О., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. Дослідження впливу хімічних реагентів на біологічну очистку стічних вод коксохімічного виробництва. *Хімія та хімічна технологія*: зб. матеріалів доп. учасн. VI



Міжнар. наук.-практ. конф. Київ, 2016. С. 197. (Здобувачем експериментально встановлено вплив хімічних реагентів на біохімічну очистку рідких відходів).

62. **Іванченко А.В.**, Зубань Ю.О., Єлатонцев Д.О. Застосування коагулянтів в технології біомінеральних добрив. *Наукова Україна: матеріали II Всеукр. наук.-практ. конф.*, 23–24 травня 2016 р. Дніпропетровськ. С. 300–302. (Здобувачем розкрито динаміку ущільнення активного мулу при використанні коагулянтів).

63. **Іванченко А.В.**, Єлатонцев Д.О. Ефективний метод очистки фенольних стічних вод від смолистих речовин. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-практ. конф. Київ: НТУУ «КПІ», 2016. С. 97–100. (Здобувачем взято участь у проведенні експериментального дослідження застосування бентонітової глини для переробки смоло- та масловмісних рідких відходів).

64. Дупенко О.А., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. Дослідження процесу очистки стічних вод коксохімічного виробництва від смол та масел методом коагуляції. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*: зб. матеріалів доп. учасн. VI Міжнар. наук.-практ. конф. Київ: НТУУ «КПІ», 2016. С. 84–86. (Здобувачем розкрито актуальність обраної теми дослідження).

65. Єлатонцев Д.О., **Іванченко А.В.** Шляхи утилізації шламів після вилучення смолистих речовин з промислових стічних вод. *Хімічні проблеми сьогодення*: зб. матеріалів доп. учасн. XX Міжнар. наук.-практ. конф. Вінниця, 2017. С. 200. (Здобувачем зроблений аналіз можливих шляхів утилізації шламів після обробки промислових стічних вод бентонітовими глинами).

66. **Іванченко А.В.**, Пінчук Д.В. Застосування сорбентів в технологіях отримання біомінеральних добрив та водопідготовки. *Хімічні проблеми сьогодення*: зб. матеріалів доп. учасн. XX Міжнар. наук.-практ. конф. Вінниця, 2017. С. 216. (Здобувачем запропоновано економічно вигідний спосіб одержання фосфатної сировини шляхом переробки осадів після адсорбційного вилучення фосфатів з міських рідких відходів).

67. Зінченко І.В., **Іванченко А.В.**, Єлатонцев Д.О. Дослідження процесу вилучення смолистих речовин з промислових стічних вод методом реагентної флотації. *Хімічні проблеми сьогодення*: зб. матеріалів доп. учасн. XX Міжнар. наук.-практ. конф. Вінниця, 2017. С. 83. (Здобувачем проведено дослідження процесу вилучення смолистих речовин з рідких відходів методом реагентної флотації).

68. Пінчук Д.В., **Іванченко А.В.**, Єлатонцев Д.О. Застосування природних адсорбентів в технологіях водопідготовки. *Хімія та сучасні технології*: зб. матеріалів доп. учасн. VIII Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпро, 2017. Т. I. С. 45. (Здобувачем охарактеризовано переваги методу адсорбції в технологіях водопідготовки).

69. Зінченко І.В., **Іванченко А.В.**, Єлатонцев Д.О. Застосування оксихлориду алюмінію в поєднанні з флокулянтном для вилучення смолистих речовин з фенольних стічних вод методом реагентної флотації. *Хімія та сучасні технології*: зб. матеріалів доп. учасн. VIII Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпро, 2017. Т. I. С. 118–119. (Здобувачем досліджено можливість застосування коагулянту алюміній гідроксихлориду в поєднанні з флокулянтном для підвищення ступеню вилучення смолистих речовин з рідких відходів).

70. **Іванченко А.В.**, Гошовська Л.В., Назаренко О.В., Данельська А.С. Застосування природних адсорбентів в технології вилучення фосфатів з міських стічних вод. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*: зб. матеріалів доп. учасн. V Міжнар. наук.-практ. конф. Київ: НТУУ «КПІ», 2017. С. 117–119. (Здобувачем одержано залежності кількості вилучених фосфатів з міських рідких відходів природним адсорбентом на основі соняшникового лушпиння від тривалості адсорбції).

71. Гром А.А., Судакова Д.О., **Іванченко А.В.** Перспективи одержання біомінерального добрива з відходів цукрового виробництва. *Майбутній науковець-2017: матеріали VIII Всеукр. наук.-практ. конф.*, 1 груд. 2017 р. Северодонецьк. С. 90–91. (Здобувачем охарактеризовано актуальність переробки вторинної сировини в біогазових установках з одержанням біомінеральних добрив).

72. Судакова Д.О., Гром А.А., **Іванченко А.В.** Одержання біомінерального з відходів цукрового виробництва з додаванням ферментативної добавки. *Технологія – 2018*: зб. матеріалів доп. учасн. XXI Міжнар. наук.-практ. конф. Северодонецьк. 2018. С. 82–83. (Здобувачем показано можливість використання МАД у технології одержання біомінеральних добрив з відходів).

73. **Іванченко А.В.**, Хавікова К.Є. Дослідження процесу вилучення фенолів із промислових рідких середовищ. *Наукова думка сучасності і майбутнього*: зб. матеріалів доп. учасн. XXII Міжнар. наук.-практ. конф. Дніпро, 2018. С. 16–17. (Здобувачем охарактеризовано актуальність дослідження процесу вилучення фенолів з промислових рідких відходів).

74. **Іванченко А.В.**, Назаренко О.В., Єлатонцев Д.О., Хавікова К.Є., Шутовська К.О. Дослідження процесу вилучення фенолів, фосфатів та нітратів зі стічних вод. *Перспективи розвитку технічних наук у країнах ЄС та в Україні*: зб. матеріалів доп. учасн. Міжнар. наук.-практ. конф. Влоцлавек: Польща, 2018 р. С. 121–125. (Здобувачем одержано кінетичну залежність концентрації фосфатів від часу при використанні адсорбентів із природної сировини).

75. **Іванченко А.В.**, Гром А.А., Судакова Д.О. Дослідження процесу одержання модифікованого добрива із золи соняшникового лушпиння та розчину амоній сульфату. *Вітчизняна наука на зламі епох: проблеми та перспективи розвитку*: матеріали Всеукр. наук.-практ. конф., 2018 р. Переяслав-Хмельницький. С. 487–489. (Здобувачем показано можливість використання золи соняшникового лушпиння як добавки у технології одержання амоній сульфату).

76. Хавікова К.Є., **Іванченко А.В.** Обґрунтування екологічно безпечного методу переробки фенольних стічних вод. *Актуальні проблеми сучасної хімії*: матеріали III Всеукр. наук.-практ. конф., 24 травн. 2019 р. Миколаїв. 2019. С. 218–222. (Здобувачем зроблено аналіз методів вилучення фенолів з промислових рідких відходів).

77. Спосіб біохімічної очистки стічних вод : пат. 55649 Україна : МПК C02F3/02 / **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. № у 2010 05380; заявл. 05.05.2010; опубл. 27.12.2010, Бюл. № 24. *(Здобувачем запропоновано новий спосіб біохімічної переробки міських рідких відходів).*

78. Спосіб біологічної очистки міських та промислових стічних вод : пат. 55648 Україна : МПК C02F3/02 / Багно О.О., Пікінер А.В., Волошин М.Д., **Іванченко А.В.** № у 20105372; Заявл. 05.05.2010; Опубл. 27.12.2010, Бюл. № 24. *(Здобувачем запропоновано спосіб біохімічної переробки міських рідких відходів).*

79. Пристрій для біологічної очистки стічних вод : пат. 54128 Україна : МПК C02F3/12 / Пікінер А.В., Багно О.О., Волошин М.Д., **Іванченко А.В.** № у 20105493; заявл. 05.05.2010; опубл. 27.12.2010, Бюл. № 24. *(Здобувачем запропонована удосконалена система біохімічної переробки міських рідких відходів).*

80. Спосіб доочистки стічних вод від сполук фосфору : пат. 60792 Україна : МПК C02F1/58 / Очеретнюк О.Р., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. № у 2010 15403; заявл. 20.12.2010; опубл. 25.06.2011, Бюл. № 12. *(Здобувачем здійснено обробку та узагальнення закономірностей процесу вилучення фосфатів з міських рідких відходів, що становили основу заявки на патент).*

81. Спосіб одержання органо-мінеральних добрив та біогазу з органічних відходів : пат. 66960 Україна : МПК C02F11/04 / Очеретнюк О.Р., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. № у 2011 08350; заявл. 04.07.2011; опубл. 25.01.2012, Бюл. № 2. *(Здобувачем здійснено обробку та узагальнення закономірностей оптимізації процесів переробки відходів шляхом переднього диспергування).*

82. Спосіб глибокої доочистки стічних вод з високим вмістом фосфатів : пат. 74350 Україна : МПК C02F1/00 / **Іванченко А.В.**, Шестозуб А.Б., Волошин М.Д., Очеретнюк О.Р. № у 2012 04284; Заявл. 06.04.2012; Опубл. 25.10.2012, Бюл. № 20. *(Здобувачем здійснено експериментальні дослідження із використання шламів виробництва  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  для вилучення фосфатів з рідких відходів, що становили основу заявки на патент).*

83. Спосіб очистки стічних вод від сполук фосфору : пат. 75630 Україна : МПК C02F1/58 / Очеретнюк О.Р., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д., Корогодін С.Ю. № у 2012 0931; заявл. 15.05.2012; опубл. 10.12.2012, Бюл. № 23. *(Здобувачем запропонований оптимальний час змішування рідких відходів і коагулянту).*

84. Спосіб енергозберігаючої біологічної очистки міських та промислових стічних вод : пат. 88869 Україна : МПК C02F3/02 / **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. № у 2013 09202; заявл. 22.07.2013; опубл. 10.04.2014, Бюл. № 7. *(Здобувачем запропоновано енергозберігаючий спосіб біохімічної переробки міських та промислових рідких відходів у трикоридорному аеротенку).*

85. Аеротенк глибокої очистки стічних вод : пат. 90313 Україна : МПК C02F1/58 / Очеретнюк О.Р., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д., Клименко І.В. / № у 2013 12865; заявл. 04.11.2013; опубл. 26.05.2014, Бюл. № 10. *(Здобувач взяла участь у розробці нової конструкції промислового аеротенку).*

86. Керований сифон : пат. 102294 Україна : МПК F04F 10/00 / Єлатонцев Д.О., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. № у 2015 03661; Заявл. 17.04.2015; Опубл. 26.10.2015, Бюл. № 20. *(Здобувач взяла участь у розробці нової конструкції сифону).*

87. Спосіб очистки фенольних стічних вод від кам'яновугільної смоли : пат. 111944 Україна : МПК C02F 1/24 / Єлатонцев Д.О., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. № у 2016 05987; Заявл. 02.06.2016; Опубл. 25.11.2016, Бюл. № 22. *(Здобувачем зроблено аналіз патентної інформації, прийнято участь у проведенні випробування бентоніту для переробки промислових рідких відходів, що містять кам'яновугільну смолу).*

88. Спосіб біологічного очищення фенольних стічних вод : пат. 113790 Україна : МПК C02F 3/12 / Єлатонцев Д.О., Дупенко О.О., Піданова С.С., **Іванченко А.В.**, Волошин М.Д. № у 2016 09179; заявл. 01.09.2016; опубл. 10.02.2017, Бюл. № 3. *(Здобувачем зроблено аналіз патентної інформації та виявлено оптимальну дозу карбаміду для інтенсифікації процесу біохімічної переробки рідких відходів, що містять феноли).*

89. Спосіб глибокої доочистки стічних вод від фосфатів та завислих речовин: пат. 116645 Україна : МПК C02F 1/52; C02F 1/58 / **Іванченко А.В.**, Єлатонцев Д.О., Артеменко Л.О. № у 2016 13373; Заявл. 26.12.2016; Опубл. 25.05.2017, бюл. № 10. *(Здобувачем запропоновано використовувати водний розчин  $[\text{FeCl}_3 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$  для переробки міських рідких відходів, що містять фосфати).*

90. Спосіб одержання рідкого біомінерального добрива з відходів : пат. 129380 Україна : МПК C02/F 3/02/ **Іванченко А.В.** № у 201805304; заявл. 14.05.2018; опубл. 25.10.2018, бюл. № 20.

## АНОТАЦІЯ

**Іванченко А.В. Науково-технологічні засади переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів і одержання біомінеральних добрив. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – «Технологія неорганічних речовин» (161 – Хімічні технології та інженерія). – ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, 2020.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню важливої проблеми створення науково-технологічних засад комплексної переробки природних та техногенних N,P,K,Ca-вмісних відходів промислового регіону з одержанням біомінеральних добрив, обґрунтування хімічних технологій енерго- і ресурсоощадного спрямування,

кінетичних і математичних моделей процесів та реакторів, що забезпечують зниження навантаження на навколишнє середовище і зменшення викидів «парникових» газів –  $\text{CH}_4$  та  $\text{CO}_2$ . Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено наукові основи комплексної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів, виявлені фізико-хімічні закономірності стадій концентрування розчинів, мікробіологічної активації, диспергування і біохімічної деструкції з одержанням низки поліваріантних біомінеральних добрив. Отримали подальший розвиток наукові передумови способу отримання фосфоровмісного компонента біомінеральних добрив з відходів. Розвинені уявлення про механізм біохімічної переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів в складній гетерогенній системі «субстрат-рідина-газова суміш-біомінеральне добриво». На основі математичної моделі обґрунтований метод розрахунку основних параметрів реактора одержання біомінерального добрива. Встановлено кінетичні залежності процесу переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів у біохімічному реакторі. Виявлено кінетичні закономірності виходу карбон(IV) оксиду і кальцинованої соди від тривалості процесу біохімічної деструкції відходів. Встановлено вплив NaOH на ефективність поглинання карбон(IV) оксиду з біогазу як супровідного продукту процесу біохімічної переробки відходів. Виявлено вплив температури і математично описано кінетику біохімічного окислення Нітрогену амонійного з рідких відходів виробництва  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ . Досліджено вплив вакуумування на процес переробки рідких відходів, виявлено особливості реагентного осадження зважених речовин  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ . Встановлено залежності впливу інтенсивності і режиму аерації на процес біохімічної переробки рідких відходів виробництва азотних добрив. Виявлено вплив  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , кислотності середовища, тривалості обробки на ступінь вилучення фенолів і амоніаку з рідких відходів  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Розроблено технологію адсорбційної переробки рідких N-вмісних відходів виробництва амоній сульфату від смолистих речовин при використанні бентоніту та природного адсорбенту на основі соняшникового лушпиння. Запропоновано комплексний підхід до створення безвідходної технології утилізації осадів після сорбційної обробки рідких відходів та фосфогіпсу у якості складових бітумінеральних композицій. Створено науково-технологічні основи технологій переробки N,P,K,Ca-вмісних відходів з одержанням біомінеральних добрив. Проведено виробничі та дослідно-польові випробування отриманих добрив в умовах Єрастівської дослідної станції Інституту зернових культур НААН України. Розроблено наукові основи технологій переробки N-вмісних рідких відходів виробництва азотних добрив, які випробувані в умовах ПАТ «ДНІПРОАЗОТ» і ПАТ «Дніпровський КХЗ» (м. Кам'янське).

*Ключові слова:* відходи, мікробіологічна активація, переробка, біомінеральні добрива, кальцинована сода, амоній сульфат, карбамід, технології, енергозбереження

## АННОТАЦИЯ

**Иванченко А.В. Научно-технологические основы переработки N,P,K,Ca-содержащих отходов и получения биоминеральных удобрений. – Квалификационный научный труд на правах рукописи.**

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.01 – «Технология неорганических веществ» (161 – Химические технологии и инженерия). – ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепр, 2020.

Диссертация посвящена решению важной проблемы создания научно-технологических основ комплексной переработки природных и техногенных N,P,K,Ca-содержащих отходов промышленного региона с получением

биоминеральных удобрений, обоснования химических технологий энерго- и ресурсосберегающего направления, кинетических и математических моделей процессов и реакторов, обеспечивающих снижение нагрузки на окружающую среду и уменьшения выбросов «парниковых» газов –  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ . Теоретически обоснованы и экспериментально подтверждены научные основы комплексной переработки N,P,K,Ca-содержащих отходов, выявлены физико-химические закономерности стадий концентрирования растворов, микробиологической активации, диспергирования и биохимической деструкции с получением ряда поливариантных биоминеральных удобрений. Получили дальнейшее развитие научные предпосылки способа получения фосфорсодержащего компонента биоминеральных удобрений из отходов. Развита представления о механизме биохимической переработки N,P,K,Ca-содержащих отходов в сложной гетерогенной системе «субстрат-жидкость-газовая смесь-биоминеральное удобрение». На основе математической модели обоснован метод расчета основных параметров реактора получения биоминерального удобрения. Установлены кинетические зависимости процесса переработки N,P,K,Ca-содержащих отходов в биохимическом реакторе. Выявлены кинетические закономерности выхода карбон(IV) оксида и кальцинированной соды от длительности процесса биохимической деструкции отходов. Установлено влияние NaOH на эффективность поглощения диоксида углерода из биогаза как сопутствующего продукта процесса биохимической переработки отходов. Выявлено влияние температуры и математически описана кинетика биохимического окисления азота аммонийного в жидких отходах производства  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ . Исследовано влияние вакууммирования на процесс переработки жидких отходов карбамида, выявлены особенности реагентного осаждения взвешенных веществ  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ . Установлены зависимости влияния интенсивности и режима аэрации на процесс биохимической переработки жидких отходов производства азотных удобрений. Выявлено влияние  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , кислотности среды, продолжительности обработки на степень извлечения фенолов и аммиака из отходов  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Создана технология адсорбционной переработки жидких N-содержащих отходов производства аммоний сульфата от смолистых веществ при использовании бентонита и природного адсорбента на основе подсолнечной лузги. Предложен комплексный подход к созданию безотходной технологии утилизации осадков после адсорбционной обработки жидких отходов и фосфогипса в качестве составляющих битумоминеральных композиций. Созданы научно-технологические основы технологий переработки N,P,K,Ca-содержащих отходов с получением биоминеральных удобрений. Проведены производственные и опытно-полевые испытания полученных удобрений в условиях Эрастовской опытной станции Института зерновых культур НААН Украины. Разработаны научные основы технологий переработки N-содержащих жидких отходов производства азотных удобрений, которые испытаны в условиях ПАО «ДНЕПРАЗОТ» и ПАО «Днепропетровский КХЗ» (г. Каменское).

*Ключевые слова:* отходы, микробиологическая активация, переработка, биоминеральные удобрения, кальцинированная сода, аммоний сульфат, карбамид, технологии, энергосбережение

## SUMMARY

**Ivanchenko A.V. Scientific and technological principles of N,P,K,Ca-containing wastes processing and biomineral fertilizers production. – Qualification scientific work as a manuscript.**

The dissertation for a scientific degree of doctor of technical sciences on the specialty 05.17.01 – «Technology of inorganic substances» (161 – Chemical technology

and engineering). – State Higher Educational Institution «Ukrainian State University of Chemical Technology», Dnipro, 2020.

The focus of this dissertation is the solution of actual scientific and technical problem of creation of technologies of natural and technogenic N,P,K,Ca-containing wastes complex processing of the industrial region with obtaining biomineral fertilizers, substantiation of optimal technological parameters, kinetic and mathematical models of processes and reactors, that reduce the environmental burden. A systematic analysis of the quality and quantity of liquid and solid N,P,K,Ca-containing wastes of natural and anthropogenic origin, that are formed in the Dniprovsk region, which is one of the most economically developed in Ukraine. Theoretically substantiated and experimentally confirmed the scientific bases of complex processing of N,P,K,Ca-containing wastes, identified physicochemical regularities of stages of concentration of solutions, microbiological activation, dispersion and biochemical degradation with several multivariate biomineral fertilizers. A further development of the scientific background of the method of producing P-containing component biomineral fertilizers from waste by treatment of the aqueous phase of activated sludge after anoxide geospatial sludge production of calcium nitrate,  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3]$  (1:1 wt.) and the natural adsorbent on the basis sunflower husks. It is established that the stay of the activated sludge in an anoxic mode for 30 hours leads to increasing of phosphate in the aqueous phase at 2,6–2,8 times. The revealed dependence of the extraction process of phosphates from urban liquid waste by biochemical method, which is carried out by use of activated sludge after anoxide geospatial and magnetic activation that allows to ensure the effectiveness cleaned waste liquid for Phosphorus of 93% (with existing technology 40,6%). The influence of sludge production of  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{FeCl}_3$  on the compaction process of activated sludge raw component biomineral fertilizers. Ideas for mechanism of biochemical processing of N,P,K,Ca-containing wastes in the complex heterogeneous system «substrate-liquid-gas mixture-biomineral fertilizer» were developed. On the basis of the mathematical model the method of calculating of the basic parameters of the reactor for the production of biomineral fertilizers, taking into account the mode of feedstock the coefficients of mass transfer for the phase «solid substrate-liquid» ( $199,28 \cdot 10^{-6}$  m/s) and «gas mixture of biomineral fertilizer» ( $142,72 \cdot 10^{-5}$  m/s) were substantiated. The regularities influence of anterior dispersion N,P,K,Ca-containing wastes on the size of the raw material particles were revealed. It was established that with increasing of intensity of hydrodynamic treatment N,P,K,Ca-containing wastes from  $16,6 \text{ s}^{-1}$  ( $\text{Re}=1,53 \cdot 10^4$ ) to  $50 \text{ s}^{-1}$  ( $\text{Re}=4,6 \cdot 10^4$ ) multiplicity of 30, size of the raw material particles decreases from 50,7 micrometer to 16,04 micrometer; with increasing the multiplicity of hydrodynamic waste treatment to 54 at the rotor speed of the centrifugal apparatus  $50 \text{ s}^{-1}$  it is possible to achieve a particle size of raw material  $\approx 12$  micrometer. The thermodynamic dependencies of the process of production of biogas and methane in the processing of  $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , plant waste, compacted active sludge in the temperature range 326–223 K (imaginary  $E_a=24,8 \text{ kJ/mol}$ ) were established. Also, kinetic dependencies of recycling process of N,P,K,Ca-containing waste in the biochemical reactor were established and it was experimentally proved that the combination of hydrodynamic methods of preliminary waste treatment ( $\text{Re} = 4,6 \cdot 10^4$ ) and microbiological activation (ratio of microbiologically active additive : raw materials 1:30) allows to reduce time of stay of raw materials in the biochemical reactor 3,3–5,1 times and to increase content of nutrients in liquid biomineral fertilizers. The influence of regime parameters centrifugal disperser waste processing with the addition of microbiologically active additives on the quality biomineral fertilizers and biogas. The revealed kinetic regularities of release of carbon(IV) oxide and sodium carbonate from the duration process of biological decomposition of waste. Installed the

influence NaOH on the efficiency of absorption carbon(IV) oxide from biogas as product of the process biochemical processing of waste, the highest degree CO<sub>2</sub> absorption of 98,53–98,71% is achieved at NaOH concentration of 10–20%. The process of reagent processing of the Ca-containing waste in the water preparation production of ammonia using the soda method was improved. It was experimentally shown that the victorious soda method of processing can be reduced by an indicator of 9 mg·eq/dm<sup>3</sup>. It was determined the effect of temperature and were mathematically described the kinetics of biochemical oxidation of ammonium nitrogen in liquid N-containing urea wastes and the optimal nitrification time was found to be 13 hours a specific air flow of 4,15 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, the process occurs in the diffusion region by the first-order reaction, the activation energy is 6,49 kJ/mol. Besides, there were experimentally confirmed the positive effect of evacuation method on the kinetics sedimentation of activated sludge particles and the efficiency of biochemical oxidation of ammonium nitrogen in liquid N-containing wastes of urea production, that makes it possible to increase the degree of dehydration of sewage sludge by 33%, and extraction of nitrogen 1,75 mg/dm<sup>3</sup>. There were proved the advantages of using of aluminum hydroxochloride at a concentration of 60 mg/dm<sup>3</sup>, with the duration of the coagulation process of 30 min, for the extraction suspended solids, at the initial content of 110 mg/dm<sup>3</sup>, from liquids N-containing wastes of urea production, which ensures their disposal by 94,55%. Dependences of influence of intensity and aeration mode on the process of biochemical extraction phenols from industrial runoff of production ammonium sulfate and Nitrogen of ammonium – from liquid wastes of urea production were also established. The technology of adsorption processing of liquid N-containing waste production of ammonium sulfate from resinous substances with the use of bentonite and natural adsorbent based on sunflower husk was created, that allows to bring their content to the maximum permissible concentration (less than 25 mg/dm<sup>3</sup>). A comprehensive approach to the creation of non-waste sedimentation technology after adsorption treatment liquid waste and calcium sulfate as constituents of bituminous mineral compositions is proposed. It is experimentally proved that the urea additive in quantity 0,5 g/dm<sup>3</sup> enhances the biochemical removal of phenols, with an initial content of 537 mg/dm<sup>3</sup> and a specific flow rate of air of 5,84 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, from the liquid N-containing waste of ammonium sulfate production to the maximum permissible values – 0,98 mg/dm<sup>3</sup>. There were created the scientific and technological principles of waste processing technology of N,P,K,Ca-containing wastes to obtain biomineral fertilizers and the raw material base for production and the range of environmentally friendly biomineral fertilizers from N,P,K,Ca-containing waste were expanded. The obtained biomineral fertilizers were successfully tested and experimental field under the conditions of the Erastov research station of the Institute grain crops of the National Academy of Sciences of Ukraine and the agricultural holding «AgroRos» (village Schaslyve Kirovograd region). The scientific bases of technologies of processing of N-containing liquid wastes of production of nitrogen fertilizers – urea and ammonium sulfate were developed, that meet the European quality standards for the content of resinous substances (<25 mg/dm<sup>3</sup>), suspended matter (<8,23 mg/dm<sup>3</sup>), phenols (<1 mg/dm<sup>3</sup>) and Nitrogen (<0,7 mg/dm<sup>3</sup>) compounds. The introduction of new technological solutions will improve the quality of surface water bodies and atmospheric air of our state and reduce energy consumption for the process of waste recycling process by 18–25%. The technologies have been successfully tested in the conditions of PJSC «DNIPROAZOT» and PJSC «Dniprovsky Coke Plant» (Kamianske).

*Keywords: waste, microbiological activation, processing, biomineral fertilizers, sodium carbonate, ammonium sulfate, urea, technologies, energy saving*